

SÉRIE A, N° 1679

N° D'ORDRE: 2545

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean PERREU

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude des Solutions salines.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

23 DEC 1936

, devant la Commission d'examen

Président : M. PASCAL.

Examineurs : { M. M. GUICHARD.
M. DARMOIS.

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1936

SÉRIE A, N° 1679

N° D'ORDRE: 2545

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean PERREU

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'Étude des Solutions salines.

2^e THÈSE. — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le

, devant la Commission d'examen

23 DEC 1936

Président : M. PASCAL.

Examineurs : { M. M. GUICHARD.
 { M. DARMOIS.

PARIS

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1936

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

MM.

Doyen honoraire . . . M. MOLLIARD.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du Globe.

<i>Professeurs honoraires</i>	H. LEBESGUR.	GOURSAT.	DANGEARD.
	A. FERNBACH.	GUILLET.	JANET.
	A. LEDUC.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	EMILE PICARD.	FREUNDLER.	MARCHIS.
	RÉMY PERRIER.	AUGER.	VESSIOT.
	LÉON BRILLOUIN.	BLAISE.	PORTIER.

PROFESSEURS

G. BERTRAND . . . T	Chimie biologique.	ROBERT-LÉVY . . .	Zoologie.
M. CAULLERY . . . T	Zoologie (Evolution des êtres organisés).	F. PICARD	Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN T	Chimie générale.	Henri VILLAT . . T	Mécanique des fluides et applications.
Emile BOREL . . . T	Calcul des probabilités et Physique mathém.	Ch. JACOB T	Géologie.
Jean PERRIN . . . T	Chimie physique.	P. PASCAL T	Chimie minérale.
H. ABRAHAM . . . T	Physique.	M. FRÉCHET . . . T	Calcul différentiel et calcul intégral.
E. CARTAN T	Géométrie supérieure.	E. ESCLANGON . . T	Astronomie.
M. MOLLIARD . . . T	Physiologie végétale.	M ^{me} RAMART-LUCAS. T	Chimie organique.
L. LAPICQUE . . . T	Physiologie générale.	H. BÉGHIN T	Mécanique physique et expérimentale.
A. COTTON T	Recherches Physiques.	FOCH	Mécanique expérimentale des fluides.
J. DRACH T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	PAUTHENIER . . .	Physique (P. C. B.).
Charles FABRY . T	Enseignement de Physique.	De BROGLIE . . . T	Théories physiques.
Charles PÉREZ . . T	Zoologie.	CHRÉTIEN	Optique appliquée.
Léon BERTRAND. T	Géologie structurale et géologie appliquée.	P. JOB	Chimie générale.
E. RABAUD T	Biologie expérimentale.	LABROUSTE	Physique du Globe.
M. GUICHARD . . .	Chimie minérale.	PRENANT	Zoologie.
Paul MONTEL . . T	Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	VILLEY	Mécanique physique et expérimentale.
P. WINTREBERT. T	Anatomie et histologie comparées.	BOHN	Zoologie (P. C. B.).
L. BLARINGHEM. T	Botanique.	COMBES	Botanique (P. C. B.).
O. DUBOSQ . . . T	Biologie maritime.	GARNIER T	Mathématiques générales.
G. JULIA T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	PÉRÈS	Mécanique théorique des fluides.
C. MAUGUIN . . . T	Minéralogie.	HACKSPILL	Chimie (P. C. B.).
A. MICHEL-LÉVY T	Pétrographie.	LAUGIER	Physiologie générale.
H. BÉNARD T	Mécanique expérimentale des fluides.	TOUSSAINT	Technique Aéronautique.
A. DENJOY T	Application de l'analyse à la Géométrie.	M. CURIE	Physique (P. C. B.).
L. LUTAUD T	Géographie physique et géologie dynamique.	G. RIBAUD T	Hautes températures.
Eugène BLOCH . T	Physique théorique et physique céleste.	CHAZY T	Mécanique rationnelle.
G. BRUHAT	Physique.	GAULT	Chimie (P. C. B.).
E. DARMOIS . . .	Enseignement de Physique.	CROZE	Recherches Physiques.
A. DEBIERNE . . T	Physique Générale et Radioactivité.	DUPONT T	Théories chimiques
A. DUFOUR T	Physique (P. C. B.).	LANQUINE	Géologie.
L. DUNOYER . . .	Optique appliquée.	VALIRON	Mathématiques générales.
A. GUILLIERMOND T	Botanique.	BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
M. JAVILLIER . .	Chimie biologique.	MILLOT	Zoologie (P. C. B.).
L. JOLEAUD	Paléontologie.	F. PERRIN	Théories physiques.
		VAYON	Chimie organique.
		G. DARMOIS . . .	Calcul des Probabilités et Physique mathématique.

Secrétaire A. PACAUD.

Secrétaire honoraire . . . D. TOMBECK.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR PASCAL

Membre correspondant de l'Institut

En témoignage de ma respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOLUTIONS SALINES

INTRODUCTION

L'influence de la température sur la solubilité d'un sel, à pression constante, se déduit qualitativement de la loi du déplacement de l'équilibre, énoncée en 1884, par M. Henry Le Châtelier [1] :

Toute élévation de température d'une solution saturée en présence d'un excès de sel solide, produit un changement de saturation accompagné d'une absorption de chaleur, c'est-à-dire un accroissement de concentration si la dissolution est endothermique, une diminution dans le cas contraire.

C'est donc le signe de l'effet thermique de dissolution du sel dans la solution très voisine de la saturation qui indique dans quel sens la solubilité varie avec la température. Cet effet thermique rapporté à la molg (1) de sel que l'on dissout dans un très grand excès de solution infiniment rapprochée de la saturation, est la « chaleur de dissolution limite » du sel. Elle est négative dans le cas général, c'est-à-dire lorsque la solubilité croît avec la température, et positive dans le cas contraire, la solution saturée étant moins concentrée en sel que

l'hydrate. En 1885, M. Le Châtelier [2] a montré que la variation de la solubilité avec la température peut être exprimée, en fonction de la chaleur de dissolution limite, par une relation thermodynamique ou « équation de solubilité ». Il a donné, à cette date, une équation relative aux sels anhydres peu solubles ; en 1894 [3], cette formule a été généralisée et étendue à tous

(1) Lire « molg » : molécule-gramme.

les sels anhydres, quelle que soit leur solubilité. L'équation générale de M. Le Châtelier s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{E}{R} \cdot \sigma \cdot \frac{q\sigma}{T^2} + i \cdot \frac{d\sigma}{dT} = 0$$

Dans cette relation, T représente la température absolue, E l'équivalent mécanique de la calorie, R la constante universelle des gaz parfaits, σ est la concentration en sel de la solution saturée, c'est-à-dire le rapport du nombre de molgs de sel dissous au nombre total de molgs du mélange, $q\sigma$ est la chaleur de dissolution limite du sel, à T° . Le coefficient i , qui dépend du sel considéré, est en outre fonction de la température et de la concentration ; ce coefficient est donné par la relation :

$$d \log p = i d \log m$$

dans laquelle p est la tension de vapeur des solutions voisines de la saturation et m représente leur concentration en eau, c'est-à-dire le rapport du nombre de molgs d'eau au nombre total de molgs du mélange. On a l'égalité : $m = 1 - \sigma$.

Une vérification satisfaisante de l'équation de M. Le Châtelier a été donnée en 1923, par Mondain-Monval [4], dans le cas de deux sels anhydres très solubles : les nitrates de sodium et d'ammonium. Monval a, en outre, vérifié deux corollaires de la loi de solubilité, relatifs aux points anguleux des courbes de solubilité des sels anhydres.

D'autre part, en 1885, Van der Waals [5] avait trouvé une formule générale relative à l'équilibre d'un système de deux corps purs sous trois phases coexistantes : liquide, solide et gazeuse. Dans le cas particulier de l'équilibre entre un hydrate solide, sa solution aqueuse et la vapeur du solvant, Bakhuis-Roozeboom [6] a montré que cette relation peut s'écrire sous la forme simple suivante :

$$\frac{E}{RT^2} \cdot \frac{q_c}{(h - s)} - \left(\frac{\partial \log p}{\partial h} \right)_T \cdot \frac{dh}{dT} = 0$$

où s représente le nombre de molgs d'eau de cristallisation du sel, h la concentration en eau de la solution saturée, c'est-à-

dire le nombre de molgs d'eau par molg de sel, q_c est la chaleur de dissolution limite du sel et p la tension de vapeur des solutions au voisinage de la saturation, à T^0 . En représentant la concentration par le nombre C de molgs de sel correspondant à une molg d'eau, et en remplaçant $\frac{E}{R}$ par 503, l'équation précédente devient :

$$503 \frac{C}{1 - sC} \cdot \frac{q_c}{T^2} - \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{dC}{dT} = 0$$

Cette relation est encore valable pour les sels anhydres ; elle s'écrit dans ce cas, sous la forme plus simple :

$$\frac{503 C}{T^2} \cdot q_c - \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{dC}{dT} = 0$$

qui peut être ramenée à l'équation de M. Le Châtelier par un changement de variables, (voir page 27, étude théorique des solutions, paragraphe 3).

En explicitant la valeur de $\frac{dC}{dT}$, à partir de l'équation de solubilité des hydrates, on trouve les résultats suivants, conformes à la loi du déplacement de l'équilibre de M. Le Châtelier (voir page 26) :

Pour les solutions saturées moins riches en sel que l'hydrate, $\frac{dC}{dT}$ a le même signe que $-q_c$; au contraire, dans le cas des solutions saturées plus concentrées en sel que l'hydrate, c'est-à-dire le long de la branche supérieure d'une courbe de solubilité à point indifférent, $\frac{dC}{dT}$ est du signe de q_c .

Je me suis proposé, dans ce travail, de vérifier l'équation de solubilité des hydrates, ce qui n'a pas encore été fait jusqu'à présent. J'ai, en outre, indiqué quelques corollaires de la loi de solubilité, relatifs aux points anguleux des courbes de solubilité des hydrates et j'ai pu contrôler les résultats obtenus.

Enfin la loi de solubilité a été étendue à un cas simple relatif

aux systèmes ternaires ; j'ai vérifié les conclusions théoriques trouvées.

Ces recherches ont été effectuées, en grande partie, au Laboratoire de Chimie minérale de la Sorbonne. Je suis heureux d'exprimer ici à M. le Professeur Pascal ma très vive reconnaissance pour la grande amabilité avec laquelle il m'a ouvert son Laboratoire, ainsi que pour l'intérêt qu'il a pris à mes travaux et les facilités qu'il a bien voulu m'accorder en cours d'exécution.

J'adresse aussi mes remerciements au Comité des Industries chimiques de France qui a daigné m'accorder une subvention pour les années 1934-1935 et 1935-1936.

* * *

PLAN DE CE TRAVAIL

1^{re} PARTIE. — Solutions binaires.

Chapitre I^{er}. — Etude théorique.

Chapitre II. — Etude expérimentale.

(Mesures calorimétriques et tonométriques).

Chapitre III. — Vérification de l'équation de solubilité et de ses corollaires.

2^e PARTIE. — Solutions ternaires.

Chapitre I^{er}. — Etude théorique.

Chapitre II. — Etude expérimentale (mesures calorimétriques, de solubilités et tonométriques).

Chapitre III. — Vérification de la loi de solubilité.

PREMIÈRE PARTIE

SOLUTIONS BINAIRES

CHAPITRE I^{er}

Etude théorique des solutions.

1^o DÉFINITIONS

A. — Concentration d'une solution.

Considérons l'hydrate solide de formule $S.sH^2O$. Dans ses solutions aqueuses, la masse d'eau qui accompagne le sel anhydre, ou *eau totale* représente la somme de *l'eau libre*, ajoutée à l'hydrate et de *l'eau liée*, qui correspond à l'eau de cristallisation de ce dernier.

La concentration moléculaire en sel, de la solution, est le nombre de molgs de sel dissoutes dans une molg d'eau totale. Cette concentration sera représentée par les notations suivantes : c pour les solutions non saturées, C pour la saturation et $\mathcal{C}$ dans le cas des solutions sursaturées. Si le mélange binaire renferme n molgs de sel et N molgs d'eau totale, on a la relation :

$$c = \frac{n}{N} ; \quad (1)$$

En désignant par h la *concentration correspondante en eau totale*, il vient :

$$h = \frac{1}{c} \quad (1 \text{ bis})$$

Pour la saturation, cette dernière concentration sera représentée par le symbole H et dans le cas des solutions sursaturées par $\mathcal{H}$.

Dans une solution de concentration c , la molg de sel correspond, par suite, à $\frac{1}{c} - s = h - s$ molgs d'eau libre.

B. — Grandeurs thermiques relatives aux solutions.

Les phénomènes de dissolution d'un sel dans une solution non saturée, de dilution d'un mélange de concentration quelconque et de cristallisation d'un sel à partir d'une solution sursaturée, mettent en jeu des effets thermiques que l'on désigne sous les noms de *chaleurs de dissolution*, de *dilution* et de *cristallisation*.

Chaleurs de dissolution.

CHALEUR DIFFÉRENTIELLE. — *La chaleur différentielle de dissolution d'un sel q_c , à T° , est la chaleur dégagée quand on dissout, à cette température, une molg de ce sel dans un très grand excès de solution de concentration c .*

A une masse de solution saturée de concentration $c = \frac{n}{N}$, ajoutons dn molgs de sel. La concentration augmente de dc . On a :

$$dc = \frac{n + dn}{N + sdn} - \frac{n}{N} \quad \text{ou :} \quad dc = \frac{c}{n} (1 - sc) dn \quad (2)$$

La chaleur dégagée, à température constante est :

$$dq = q_c \cdot dn$$

q_c est fonction de la pression p , de la température T et de la concentration c . p et T étant constants, q_c dépendra, pour un même sel, uniquement de la concentration. En remplaçant dans l'égalité précédente dn par sa valeur tirée de la relation (2), il vient :

$$dq = \frac{n}{c(1 - sc)} q_c \cdot dc \quad (3)$$

Si on exprime les concentrations en eau totale, on trouve de même :

$$dn = -n \frac{dh}{h - s} \quad (2 \text{ bis})$$

et

$$dq = -\frac{n q_c dh}{h - s} \quad (3 \text{ bis})$$

Les valeurs extrêmes de q_c sont : q_0 ou *chaleur de dissolution initiale du sel*, c'est-à-dire *chaleur mise en jeu, en dissolvant à T^0 , la molg de sel dans un très grand excès d'eau*, et q_c ou *chaleur de dissolution limite* définie précédemment.

CHALEUR INTÉGRALE. — *La chaleur intégrale de dissolution d'un sel, Q_c , à T^0 , est la chaleur dégagée par le passage, à cette température, de la molg de sel à l'état de solution de concentration c .*

Dissolvons, à température constante, une molg d'hydrate dans $\frac{1}{c} - s$ molgs d'eau libre ; nous obtenons une solution de concentration c . La chaleur dégagée est :

$$Q_c = \int_0^c \frac{q_c dc}{c(1 - sc)} \quad (4)$$

ou :

$$Q_c = \int_h^\infty \frac{q_c dh}{h - s} \quad (4 \text{ bis})$$

Si la solution obtenue est saturée, la chaleur dégagée Q_c est appelée *chaleur totale de dissolution* ou *chaleur de saturation*.

CHALEUR INTERMÉDIAIRE DE DISSOLUTION. — *La chaleur intermédiaire de dissolution d'un sel, $Q_{c_1}^{c_2}$, à T^0 , est l'effet thermique produit, à cette température, par la dissolution de la*

molg de ce sel, dans une masse de solution dont la concentration croît de c_1 à c_2 .

Dans une solution de concentration $c_1 = \frac{n_1}{N}$, dissolvons n molgs d'hydrate. La concentration devient $c_2 = \frac{n_1 + n}{N + sn}$. La chaleur intermédiaire dégagée, à température constante, est :

$$\mathcal{Q}_{c_1}^{c_2} = \frac{1}{n} \left[(n_1 + n) \int_0^{c_2} \frac{q_c dc}{c(1-sc)} - n_1 \int_0^{c_1} \frac{q_c dc}{c(1-sc)} \right] \quad (5).$$

Chaleurs de dilution.

CHALEUR DIFFÉRENTIELLE. — *La chaleur différentielle de dilution l_c , à T^0 , d'une solution de concentration c , est la chaleur dégagée, à cette température, en ajoutant une molg d'eau, à un très grand excès de cette solution.*

Considérons, à T^0 , une solution de concentration $c = \frac{n}{N}$; ajoutons à ce liquide dN molgs d'eau. La concentration varie de :

$$dc = \frac{n}{N + dN} - \frac{n}{N} = - \frac{c^2}{n} dN.$$

D'où l'on tire :

$$dN = - n \frac{dc}{c^2}$$

Soit dq la chaleur dégagée à température constante ; on a :

$$dq = l_c . dN$$

ou :

$$dq = - \frac{n l_c}{c^2} dc \quad (6)$$

On trouverait de même :

$$dh = \frac{dN}{n}$$

et :

$$dq = n l_c dh. \quad (6 \text{ bis})$$

l_c est fonction de p , T et c . Pour la saturation, cette chaleur est représentée par le symbole l_c .

CHALEUR INTÉGRALE. — *La chaleur intégrale de dilution L_c , à T^0 , d'une solution de concentration c , est l'effet thermique mis en jeu et diluant infiniment une masse de cette solution renfermant la molg de sel.*

L_c a pour expression :

$$L_c = - \int_c^0 \frac{l_c}{c^2} dc = \int_0^c \frac{l_c}{c^2} \cdot dc \quad (7)$$

ou :

$$L_c = \int_h^\infty l_c \cdot dh \quad (7 \text{ bis})$$

CHALEUR INTERMÉDIAIRE. — *La chaleur intermédiaire de dilution à T^0 , $\mathcal{L}_{c_1}^{c_2}$ d'une solution, est la chaleur dégagée, à cette température, quand on ajoute à une masse de cette solution renfermant la molg de sel, la quantité d'eau nécessaire pour faire varier la concentration de c_1 à c_2 .*

Ajoutons N molgs d'eau à une solution de concentration $c_1 = \frac{n}{N_1}$; la concentration finale est : $c_2 = \frac{n}{N_1 + N}$; l'effet thermique de dilution, à température constante, a pour valeur :

$$q = - n \int_{c_1}^{c_2} \frac{l_c}{c^2} dc = n \int_{c_2}^{c_1} \frac{l_c}{c^2} dc.$$

Rapporté à la molg de sel en solution, il est égal à $\mathcal{L}_{c_1}^{c_2}$. On a :

$$\mathcal{L}_{c_1}^{c_2} = \int_{c_2}^{c_1} \frac{l_c}{c^2} \cdot dc \quad (8)$$

ou :

$$\mathcal{L}_{c_1}^{c_2} = \int_{h_1}^{h_2} l_c \cdot dh \quad (8 \text{ bis})$$

Pour une molg d'eau ajoutée, l'effet thermique produit $\Lambda_{c_1}^{c_2}$ est égal à :

$$\Lambda_{c_1}^{c_2} = \frac{n}{N} \int_{c_2}^{c_1} \frac{l_c}{c^2} dc \quad (9)$$

ou :

$$\Lambda_{c_1}^{c_2} = \frac{n}{N} \int_{h_1}^{h_2} l_c dh \quad (9 \text{ bis})$$

On a par suite la relation :

$$n \Lambda_{c_1}^{c_2} = N \Lambda_{c_1}^{c_2} \quad (10)$$

CHALEUR D'ADDITION. — *La chaleur d'addition a_c d'une solution de concentration c est le nombre de calories dégagées, à température constante, en diluant un très grand excès de cette solution, avec la masse d'eau libre qui correspond à la molg d'hydrate (c'est-à-dire avec $\frac{1}{c}$ — s molgs d'eau).*

D'où la relation :

$$a_c = \frac{1 - sc}{c} . l_c \quad (11)$$

ou :

$$a_c = (h - s) . l_c \quad (11 \text{ bis})$$

Pour la solution saturée, il vient :

$$a_c = \frac{1 - sC}{C} . l_c = (H - s) l_c$$

Chaleurs de cristallisation.

Si l'on ajoute à une solution sursaturée de l'hydrate $S.sH^2O$, quelques germes cristallins de cet hydrate ou d'un sel isomorphe, il se produit peu à peu un dépôt de cet hydrate accompagné d'un phénomène thermique ; la vitesse de cristallisation passe par un maximum, puis elle diminue ; l'équilibre entre le sel et la solution ne s'établit qu'au bout d'un temps assez long.

CHALEUR DIFFÉRENTIELLE. — *C'est l'effet thermique dégagé k_c , à température constante, par le dépôt d'une molg d'hydrate, à partir d'un très grand excès de solution sursaturée de concentration $\mathcal{C}$.*

Posons $\mathcal{C} = \frac{n}{N}$; la cristallisation de dn molgs d'hydrate dégage, à T° , dk calories. On a :

$$dk = k_c \cdot dn.$$

$$\text{La concentration décroît de : } d\mathcal{C} = \frac{n - dn}{N - sdn} - \frac{n}{N}$$

ou :

$$d\mathcal{C} = - \frac{\mathcal{C}}{n} (1 - s\mathcal{C})dn.$$

En portant la valeur de dn dans l'expression de dk , il vient :

$$dk = - \frac{n k_c \cdot d\mathcal{C}}{\mathcal{C}(1 - s\mathcal{C})} \quad (12)$$

ou :

$$dk = - \frac{n k_c \cdot d\mathcal{C}}{\mathcal{C} - s} \quad (12 \text{ bis})$$

k_c dépend évidemment de p , $\mathcal{C}$ et T . Lorsque $\mathcal{C}$ tend vers C (à température constante), k_c a pour limite $-q_c$.

CHALEUR INTÉGRALE. — *La chaleur intégrale de cristallisation K_c , d'un sel, à T° , est la chaleur dégagée par le dépôt, à cette température, d'une molg de sel, à partir d'une masse de solution saturée, de concentration $\mathcal{C}$, qui atteint la concentration de saturation C .*

Soit la solution de concentration $\mathcal{C} = \frac{n_1}{N}$. Supposons que le dépôt de n molgs d'hydrate, à T° , abaisse la concentration, de $\mathcal{C}$ à C . On a : $C = \frac{n_1 - n}{N - sn}$. La chaleur dégagée, à T° , est :

$$- n \int_{\mathcal{C}}^C \frac{k_c \cdot d\mathcal{C}}{\mathcal{C}(1 - s\mathcal{C})}$$

Par suite :

$$K_c = - \frac{n_1}{n} \int_c^{c_1} \frac{k_c}{c(1-sc)} d c.$$

ou :

$$K_c = \frac{n_1}{n} \int_c^{c_1} \frac{k_c}{c(1-sc)} d c.$$

Or :

$$\frac{n_1}{n} = \frac{c(1-sc)}{c-c_1}.$$

D'où :

$$K_c = \frac{c(1-sc)}{c-c_1} \int_c^{c_1} \frac{k_c \cdot dc}{c(1-sc)} \quad (13)$$

CHALEUR INTERMÉDIAIRE. — C'est le nombre de calories $\mathcal{K}_c^e$ dégagées à T^0 , par la cristallisation d'une molg d'hydrate, dans une solution sursaturée dont la concentration décroît de c_1 à c_2 .

On peut écrire, par analogie avec la formule 13.

$$\mathcal{K}_{c_1}^{c_2} = \frac{c_1(1-sc_2)}{c_1-c_2} \int_{c_2}^{c_1} \frac{k_c \cdot dc}{c(1-sc)}$$

Résumé. — Pour faciliter la lecture des paragraphes suivants, les notations qui précèdent concernant les grandeurs thermiques de dissolution, de dilution et de cristallisation sont rassemblées dans le tableau ci-dessous :

Concentrations		Chaleurs de dissolution		Chaleurs de dilution				Chaleurs de cristallisation		
en sel	en eau	différentielles	intégrales	inter-médiaires	chaleur d'addition	différentielles	intégrales	intermédiaires		
									parmolg de sel	parmolg d'eau ajoutée
O	∞	q_0								
c	h	q_c	Q_c	$\mathcal{Q}_{c_1}^{c_2}$	l_c	L_c	$\mathcal{L}_{c_1}^{c_2}$	$\Lambda_{c_1}^{c_2}$	a_c	
C (sat.)	H	q_C	Q_C		l_C	L_C			a_C	
$\mathcal{C}$ (sursat.)	$\mathcal{H}$				l_c	L_c			a_c	
									k_c	
									K_c	
									$\mathcal{K}_{c_1}^{c_2}$	

2° RELATIONS ENTRE LES GRANDEURS THERMIQUES PRÉCÉDENTES

Les grandeurs thermiques définies plus haut sont liées entre elles par des équations simples qui peuvent généralement être établies en appliquant aux solutions le principe calorimétrique de l'état initial et de l'état final. Certaines de ces relations donnent la valeur de la chaleur de dissolution limite en fonction des chaleurs de dissolution, de dilution ou de cristallisation. Elles seront utilisées, dans la partie expérimentale de ce travail, pour déterminer q_c par voie indirecte.

RELATION ENTRE Q_c , q_o et L_c . — *Pour la concentration c , la chaleur de dissolution intégrale est égale à l'excès de la chaleur de dissolution initiale sur la chaleur de dilution intégrale.*

$$Q_c = q_o - L_c \quad (14)$$

Considérons, en effet, les systèmes définis par les états suivants, à T° :

Etat initial. — Une molg d'hydrate solide ; un très grand excès d'eau, M molgs.

Etat final. — Solution très diluée de la molg d'hydrate dans M molgs d'eau.

On peut passer du 1^{er} au 2^e état par les deux procédés ci-dessous :

1° en dissolvant la molg de sel dans M molgs d'eau. Chaleur dégagée à T° : q_o calories

2° en dissolvant d'abord l'hydrate dans $\frac{1}{c} - s$ molgs d'eau ; la concentration de la solution formée est c , et la chaleur dégagée, à T° , est Q_c calories. Si on ajoute ensuite à cette solution la grande masse d'eau qui reste, soit $M - \left(\frac{1}{c} - s\right)$ molgs, la chaleur mise en jeu est L_c calories. D'après le principe de l'état initial et de l'état final, on a l'égalité :

$$q_o = Q_c + L_c$$

ou

$$Q_c = q_0 - L_c$$

Pour la saturation, on a de même :

$$Q_c = q_0 - L_c.$$

RELATION ENTRE q_c , Q_c ET a_c . — Pour la concentration c , la chaleur différentielle de dissolution est égale à l'excès de la chaleur de dissolution intégrale sur la chaleur d'addition.

$$q_c = Q_c - a_c \quad (15)$$

Soient, à T^0 , les systèmes suivants :

Etat initial. — Une molg d'hydrate ; $\frac{1}{c} - s$ molgs d'eau ;
un grand excès de solution de concentration c .

Etat final. — Grande masse de solution de concentration c .
Passons du 1^{er} au 2^e état :

1° en dissolvant la molg d'hydrate dans $\frac{1}{c} - s$ molgs d'eau ;
la concentration du mélange est c , et la chaleur dégagée, à T^0 , Q_c calories ; ajoutons la solution formée au grand excès de liquide de même concentration ; l'effet thermique produit est nul.

2° en diluant le grand excès de solution donnée avec $\frac{1 - sc}{c}$ molgs d'eau ; ce phénomène dégage, à T^0 , a_c calories ; si nous dissolvons ensuite dans le mélange obtenu la molg d'hydrate, la concentration redevient égale à c , et la chaleur mise en jeu est q_c cal.

On peut écrire :

$$Q_c = q_c + a_c.$$

D'où :

$$q_c = Q_c - a_c.$$

En remplaçant dans cette formule Q_c par sa valeur exprimée dans l'équation 14, il vient :

$$q_c = q_0 - L_c - a_c \quad (16)$$

En solution saturée, on a de même :

$$q_c = Q_c - a_c.$$

et :

$$q_c = q_0 - L_c - a_c.$$

La chaleur de dissolution limite est égale à l'excès de la chaleur de dissolution totale sur la chaleur d'addition, ou bien à la chaleur de dissolution initiale, diminuée de la chaleur de dilution intégrale et de la chaleur d'addition de la solution saturée.

RELATION ENTRE Q_c ET L_c . — *Pour la même concentration, les dérivées des chaleurs intégrales de dissolution et de dilution par rapport à la concentration sont égales et de signes contraires.*

$$\frac{dQ_c}{dc} = - \frac{dL_c}{dc} \quad (17); \quad \frac{dQ_c}{dh} = - \frac{dL_c}{dh} \quad (17 \text{ bis});$$

Reprenons l'équation 14 :

$$Q_c = q_0 - L_c.$$

q_0 étant constant, pour un sel donné, à T^0 , on a, en dérivant les deux membres de cette égalité par rapport à c ou à h :

$$\frac{dQ_c}{dc} = - \frac{dL_c}{dc} \quad \text{et} \quad \frac{dQ_c}{dh} = - \frac{dL_c}{dh}$$

EXPRESSIONS DE l_c ET DE a_c EN FONCTION DE L_c OU DE Q_c :

$$1^{\circ} \text{ valeurs de } l_c \left\{ \begin{array}{ll} l_c = c^2 \frac{dL_c}{dc} & (18); \quad l_c = - \frac{dL_c}{dh} \quad (18 \text{ bis}); \\ l_c = - c^2 \frac{dQ_c}{dc} & (19); \quad l_c = . \frac{dQ_c}{dh} \quad (19 \text{ bis}); \end{array} \right.$$

$$2^{\circ} \text{ valeurs de } a_c \left\{ \begin{array}{ll} a_c = c(1-s) \frac{dL_c}{dc} & (20); \quad a_c = - (h-s) \frac{dL_c}{dh} \quad (20 \text{ bis}); \\ a_c = - c(1-s) \frac{dQ_c}{dc} & (21); \quad a_c = - (h-s) \frac{dQ_c}{dh} \quad (21 \text{ bis}); \end{array} \right.$$

La chaleur différentielle de dilution l_c est égale à la dérivée, changée de signe, de la chaleur intégrale de dilution par rapport

à la concentration en eau totale, ou à la dérivée par rapport à cette même concentration de la chaleur de dissolution intégrale. La chaleur d'addition est égale au produit des mêmes dérivées par la concentration en eau libre.

Considérons, à T^0 , les systèmes définis par les états suivants :

Etat initial. — Une masse de solution de concentration c renfermant une molg d'hydrate. Très grand excès d'eau.

Etat final. — Solution infiniment diluée.

Le passage du 1^{er} au 2^e état peut être réalisé :

1^o en diluant la solution donnée par addition du très grand excès d'eau.

La chaleur dégagée, à T^0 , est L_c cal.

2^o en ajoutant d'abord, à cette solution $dh = d \frac{1}{c} = - \frac{dc}{c^2}$ molgs d'eau ; la chaleur dégagée est : $-\frac{l_c}{c^2} dc$ calories. La concentration a varié de dc , ($dc < 0$) ; elle est devenue $c + dc$; mélangeons ensuite à la solution obtenue la grande masse d'eau restante ; la chaleur mise en jeu est $L(c + dc)$.

On a l'égalité :

$$L_c = L_{(c+dc)} - \frac{l_c}{c^2} \cdot dc$$

ou

$$L_{(c+dc)} - L_c = \frac{l_c}{c^2} dc$$

ce qui peut s'écrire

$$\frac{l_c}{c^2} = \frac{dL_c}{dc}$$

D'où

$$l_c = c^2 \frac{dL_c}{dc} \quad (18) ;$$

et

$$l_c = - \frac{dL_c}{dh} \quad (18 \text{ bis}) ;$$

D'autre part, les formules (17) et (17 bis) donnent :

$$l_c = -c^2 \frac{dQ_c}{dc} \text{ (19) ; } \text{ et } l_c = \frac{dQ_c}{dh} \text{ (19 bis) ;}$$

Des équations (11) et (11 bis), on tire :

$$a_c = c(1 - sc) \frac{dL_c}{dc} \text{ (20) ; } a_c = -(h - s) \frac{dL_c}{dh} \text{ (20 bis) ;}$$

et

$$a_c = -c(1 - sc) \frac{dQ_c}{dc} \text{ (21) ; } a_c = (h - s) \frac{dQ_c}{dh} \text{ (21 bis).}$$

RELATIONS ENTRE q_c , q_0 ET L_c OU ENTRE q_c ET Q_c . — En portant les valeurs précédentes de a_c dans les équations (15) et (16), on obtient les égalités ci-dessous :

$$q_c = q_0 - L_c - c(1 - sc) \frac{dL_c}{dc} \text{ (22) ;}$$

$$q_c = q_0 - L_c + (h - s) \frac{dL_c}{dh} \text{ (22 bis) ;}$$

$$q_c = Q_c + c(1 - sc) \frac{dQ_c}{dc} \text{ (23) ;}$$

$$q_c = Q_c - (h - s) \frac{dQ_c}{dh} \text{ (23 bis) ;}$$

Pour la saturation, ces relations permettent de calculer q_c en fonction de q_0 et de L_c , ou bien en fonction de la chaleur totale de dissolution Q_c .

RELATION ENTRE q_c ET l_c . — *Pour une même concentration, le rapport des dérivées des chaleurs différentielles de dissolution et de dilution par rapport à la concentration, est égal au taux moléculaire en eau libre, de la solution, changé de signe.*

$$\frac{dq_c}{dc} = \frac{-(1 - sc)}{c} \cdot \frac{dl_c}{dc} \text{ (24) ; } \frac{dq_c}{dh} = -(h - s) \frac{dl_c}{dh} \text{ (24 bis) ;}$$

Dérivons par rapport à c les deux membres des formules 18 et 22 ; on obtient :

$$\frac{dl_c}{dc} = c^2 \frac{d^2 L_c}{dc^2} + 2c \frac{dL_c}{dc}$$

et :

$$\frac{dq_c}{dc} = -2(1 - sc) \frac{dL_c}{dc} - c(1 - sc) \frac{d^2 L_c}{dc^2}$$

d'où l'on tire :

$$\frac{dq_c}{dc} = - \frac{1 - sc}{c} \cdot \frac{dl_c}{dc} \quad (24) ;$$

On trouve de même, en partant des formules (18 bis) et (22 bis) :

$$\frac{dq_c}{dh} = - (h - s) \frac{dl_c}{dh} \quad (24 \text{ bis}) ;$$

RELATION ENTRE $\mathcal{Q}_{c_2}^{c_1}$ ET Q_{c_1} , Q_{c_2} . — L'égalité (5), peut s'écrire :

$$\mathcal{Q}_{c_1}^{c_2} = Q_{c_2} + \frac{n_1}{n} (Q_{c_2} - Q_{c_1})$$

et, en exprimant les nombres de molgs d'hydrate, n_1 et n , en fonction des concentrations c ou h , il vient :

$$\mathcal{Q}_{c_1}^{c_2} = \frac{\frac{c_2}{1 - sc_2} Q_{c_2} - \frac{c_1}{1 - sc_1} Q_{c_1}}{\frac{c_2}{1 - sc_2} - \frac{c_1}{1 - sc_1}} \quad (25) ;$$

ou :

$$\mathcal{Q}_{c_1}^{c_2} = \frac{\frac{Q_{c_2}}{h_2 - s} - \frac{Q_{c_1}}{h_1 - s}}{\frac{1}{h_2 - s} - \frac{1}{h_1 - s}} \quad (25 \text{ bis}) ;$$

RELATION ENTRE $\mathcal{L}_{c_1}^{c_2}$ ET L_{c_1} , L_{c_2} . — A une solution de concentration $c_1 = \frac{n}{N_1}$, ajoutons N molgs d'eau ; la concentration devient $c_2 = \frac{n}{N_1 + N}$. L'effet thermique produit rapporté à une molg de sel est égal à $n\mathcal{L}_{c_1}^{c_2}$.

D'après le principe de l'état initial et de l'état final, on a :

$$\mathcal{L}_{c_1}^{c_2} = L_{c_1} - L_{c_2} \quad (26);$$

La relation (14) permet d'écrire cette égalité sous la forme :

$$\mathcal{L}_{c_1}^{c_2} = Q_{c_2} - Q_{c_1} \quad (27)$$

Rapporté à la molg d'eau ajoutée, cet effet thermique a pour expression : $N\Lambda_{c_1}^{c_2}$. Par suite :

$$\Lambda_{c_1}^{c_2} = \frac{n}{N} (L_{c_1} - L_{c_2}) = \frac{n}{N} (Q_{c_2} - Q_{c_1})$$

Comme $\frac{n}{N} = \frac{c_1 c_2}{c_1 - c_2} = \frac{1}{h_2 - h_1}$, il vient successivement :

$$\Lambda_{c_1}^{c_2} = \frac{c_1 c_2}{c_1 - c_2} (L_{c_1} - L_{c_2}) = \frac{c_1 c_2}{c_1 - c_2} (Q_{c_2} - Q_{c_1}) \quad (28);$$

et

$$\Lambda_{c_1}^{c_2} = \frac{1}{h_2 - h_1} (L_{c_1} - L_{c_2}) = \frac{1}{h_2 - h_1} (Q_{c_2} - Q_{c_1}) \quad (28 \text{ bis});$$

RELATION ENTRE $\mathcal{K}_{c_1}^{c_2}$ ET K_{c_1} , K_{c_2} . — Soit, à T° , une solution sursaturée, de concentration $\mathcal{C}_1 = \frac{n_1}{N}$; le dépôt de $n_1 - n_2$ molgs d'hydrate réduit cette concentration à la valeur $\mathcal{C}_2 = \frac{n_2}{N - (n_1 - n_2)s}$; la concentration C de la solution

saturée, à la même température, est $C = \frac{n}{N - (n_1 - n)s}$.

Le passage, à T° , de la concentration $\mathcal{C}_1$ à la saturation C , dégage $(n_1 - n) K_{c_1}$ calories; on peut l'effectuer en deux étapes : a) une 1^{re} diminution de concentration de $\mathcal{C}_1$ à $\mathcal{C}_2$ dégageant $(n_1 - n_2) \mathcal{K}_{c_1}^{c_2}$ cal.; b) une nouvelle cristallisation jusqu'à la saturation C , pour laquelle la chaleur mise en jeu est : $(n_2 - n) K_{c_2}$ calories. Le principe de l'état initial et de l'état final donne la relation :

$$(n_1 - n) K_{c_1} = (n_1 - n_2) \mathcal{K}_{c_1}^{c_2} + (n_2 - n) K_{c_2}$$

D'où :

$$\mathcal{K}_{\mathcal{C}_1}^{\mathcal{C}_2} = \frac{n_1 - n}{n_1 - n_2} K_{\mathcal{C}_1} - \frac{n_2 - n}{n_1 - n_2} K_{\mathcal{C}_2}$$

et, en exprimant n_1 , n_2 et n en fonction des concentrations $\mathcal{C}_1$, $\mathcal{C}_2$ et C , il vient :

$$\mathcal{K}_{\mathcal{C}_1}^{\mathcal{C}_2} = \frac{(\mathcal{C}_1 - C)(1 - s \mathcal{C}_2) K_{\mathcal{C}_1} - (\mathcal{C}_2 - C)(1 - s \mathcal{C}_1) K_{\mathcal{C}_2}}{(1 - s C)(\mathcal{C}_1 - \mathcal{C}_2)} \quad (29) ;$$

3° ÉQUATION DE SOLUBILITÉ DES HYDRATES

Pour établir l'équation de solubilité des sels hydratés, nous distinguerons deux cas, suivant que la concentration en sel de la solution saturée est inférieure ou supérieure à celle de l'hydrate.

1^{er} cas : *La solution est moins riche en sel que l'hydrate.* — Considérons, à la température absolue T° , une masse d'eau en équilibre avec sa vapeur. La chaleur de vaporisation V d'une molg d'eau, à cette température, est donnée par la formule de Clapeyron :

$$V = - \frac{T}{E} (u' - u) \frac{dp}{dT}$$

où u' et u représentent les volumes spécifiques, à T° , de la molg de vapeur et de la molg d'eau liquide ; leur différence $u' - u$ exprime l'accroissement de volume que subit la molg d'eau pendant la vaporisation. On peut, sans erreur appréciable, négliger u devant u' ; posant $u' = v$, il vient :

$$V = - \frac{T}{E} \cdot v \cdot \frac{dp}{dT}$$

Assimilons la vapeur saturante à un gaz parfait ; on peut écrire la relation :

$$pv = RT$$

où R est la constante universelle des gaz parfaits.

Tirons la valeur de V de cette égalité pour la porter dans l'avant-dernière relation. Nous avons :

$$V = - \frac{RT^2}{E} \frac{dp}{p dT}$$

ou :

$$d \log p = - \frac{E}{R} \cdot V \cdot \frac{dT}{T^2}. \quad (30)$$

Dans cette équation p pression maximum de la vapeur d'eau à T° est uniquement fonction de la température.

Considérons, en second lieu, une solution aqueuse saturée de l'hydrate $S.sH_2O$ à T° . La vaporisation, à température constante, d'une molg de solvant entraîne la cristallisation de $\frac{C}{1-sC}$ molgs d'hydrate. La chaleur dégagée est par suite égale à $V + \frac{C}{1-sC} \cdot k_c$ calories ou $V - \frac{C}{1-sC} q_c$ cal. L'équation de Clapeyron appliquée à cette transformation donne :

$$d \log p = - \frac{E}{R} \left(V - \frac{C}{1-sC} \cdot q_c \right) \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (31)$$

Dans cette relation, p tension de vapeur de la solution saturée est fonction de la température T et de la concentration C . On a par suite dans ce deuxième cas :

$$d \log p = \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot dC + \left(\frac{\partial \log p}{\partial T} \right)_C \cdot dT \quad (32)$$

Le 2^e terme du second membre de cette égalité est donné par l'équation 30.

En portant sa valeur ainsi que celle de $d \log p$ tirée de l'équation 31, dans la formule 32, on trouve la relation suivante :

$$\frac{E}{R} \cdot \frac{C}{1-sC} \cdot \frac{q_c}{T^2} - \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{dC}{dT} = 0$$

En prenant : $E = 426 \text{ kgm},5$; $R = 0,848$ (système MKS), on a : $\frac{E}{R} = 503$.

L'équation précédente s'écrit :

$$503 \frac{C}{1 - sC} \cdot \frac{q_C}{T^2} - \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{dC}{dT} = 0 \quad (33)$$

Telle est l'équation différentielle de solubilité des hydrates. — Cette relation n'est qu'approchée, puisque dans le raisonnement précédent nous avons négligé le volume spécifique des phases condensées devant celui de la vapeur saturante, et assimilé cette dernière à un gaz parfait.

2^e Cas : *La solution est plus concentrée en sel que l'hydrate.* — Appliquons le raisonnement précédent au cas particulier d'une solution saturée correspondant à un point de la branche supérieure de la courbe de solubilité, à point indifférent, d'un hydrate. La vaporisation à T°, d'une molg d'eau, à partir de cette solution, entraîne, non pas la cristallisation de $\frac{C}{1 - sC}$ molgs de sel comme dans le cas précédent, mais la dissolution de $\frac{-C}{1 - sC}$ molgs d'hydrate. L'effet thermique est donc

$V = \frac{C}{1 - sC} \cdot q_C$ calories ; le terme en q_C est affecté du même signe que dans le 1^{er} cas ; l'équation de solubilité doit s'écrire sous la forme précédente (33) ;

REMARQUES : 1^o *Cas d'un sel anhydre.* — En faisant $s = 0$, dans la formule 33, on obtient l'équation de solubilité des sels anhydres :

$$503 \cdot C \cdot \frac{q_C}{T_2} - \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{dC}{dT} = 0 \quad (34)^4 ;$$

2^o *Variation de la solubilité avec la température.* — Tirons la valeur de $\frac{dC}{dT}$ de la formule 33 ; nous obtenons la relation :

$$\frac{dC}{dT} = 503 \frac{C}{1 - sC} \cdot \frac{q_C}{T^2} / \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \quad (35)^5 ;$$

Dans le 1^{er} cas étudié ci-dessus, on a :

$$\frac{1}{C} > s; \frac{C}{1 - sC} > 0 \quad (36);$$

le terme $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C}\right)_T$ est négatif, car la tension de vapeur des solutions diminue quand la concentration croît, à température constante, $\frac{dC}{dT}$ est par suite du même signe que $-q_C$.

Au contraire, dans le 2^e cas,

$$\frac{1}{C} < s; \frac{C}{1 - sC} < 0 \quad (37);$$

et $\frac{dC}{dT}$ a le même signe que q_C .

Ces deux conclusions confirment la loi du déplacement de l'équilibre de M. Le Châtelier.

3^o *Passage de l'équation (33) à l'équation de M. Le Châtelier.*

— Transformons l'équation de solubilité des hydrates (33), en utilisant le système de variables employé par M. Le Châtelier. Représentons la concentration de la solution saturée par le rapport σ du nombre de molgs de sel au nombre total de molgs en solution. On a : $\sigma = \frac{C}{1 + C}$. D'où : $C = \frac{\sigma}{1 - \sigma}$.

L'équation (33) devient :

$$\frac{503\sigma}{1 - (1 + s)\sigma} \cdot \frac{q\sigma}{T^2} - \left(\frac{\partial \log p}{\partial \sigma}\right)_T \cdot \frac{d\sigma}{dT} = 0 \quad (38);$$

posons, en outre :

$$\frac{dp}{p} = i \frac{dm}{m}$$

m étant la concentration moléculaire en eau totale. On a : $m = 1 - \sigma$. Par suite $dm = -d\sigma$; .

et : $-\frac{\partial \log p}{\partial \sigma} = \frac{i}{m} = \frac{i}{1 - \sigma}$;

D'où :

$$\frac{503\sigma (1 - \sigma)}{1 - (1 + s)\sigma} \cdot \frac{q\sigma}{T^2} + i \frac{d\sigma}{dT} = 0 \quad (39);$$

Telle est l'équation de solubilité des hydrates obtenue en prenant les variables de M. Le Châtelier. Dans le cas d'un sel anhydre, $s = 0$, et l'on a :

$$503\sigma \cdot \frac{q\sigma}{T^2} + i \frac{d\sigma}{dT} = 0 \quad (40).$$

On retrouve l'équation de M. Le Châtelier relative aux sels anhydres.

Corollaires relatifs aux points anguleux des courbes de solubilité.

En un point anguleux de la courbe de solubilité d'un sel, les équations de solubilité de chacun des deux solides en équilibre avec la solution saturée sont vérifiées. En partant de ces deux équations, on obtient une relation simple entre les chaleurs de dissolution limites de ces deux solides et les coefficients angulaires des tangentes menées par le point anguleux considéré aux 2 branches de la courbe de solubilité passant par ce point. Proposons-nous de déterminer la forme de cette équation dans les divers cas qui peuvent se présenter :

1^{er} Cas : *Point anguleux correspondant à la coexistence dans le dépôt solide de deux états allotropiques d'un même hydrate (Point de transition).* — Soit A le point de transition formé par l'intersection des deux branches de la courbe de solubilité d'un sel, relatives à l'hydrate $S.sH^2O \alpha$ et à l'hydrate $S.sH^2O \beta$. T et C représentent les coordonnées du point A (fig. 1). Appelons $q_{C\alpha}$ et $q_{C\beta}$ les chaleurs de dissolution limites des états allotropiques α et β , à T° . Ecrivons les équations de solubilité des deux phases solides, à T° :

$$503 \frac{C}{1 - sC} \cdot \frac{q_{C\alpha}}{T^2} - \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{dC_\alpha}{dT} = 0$$

et

$$503 \frac{C}{1 - sC} \cdot \frac{q_{C\beta}}{T^2} - \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{dC_\beta}{dT} = 0$$

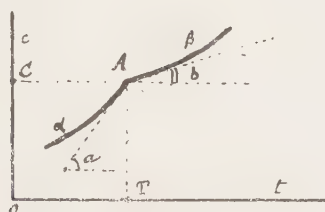


FIG. 1.

Divisons ces deux équations membre à membre :

$$\frac{q_{C\alpha}}{q_{C\beta}} = \frac{\frac{dC_\alpha}{dT}}{\frac{dC_\beta}{dT}}$$

Posons : $\frac{dC_\alpha}{dT} = tga$; $\frac{dC_\beta}{dT} = tgb$; il vient :

$$\frac{tga}{tgb} = \frac{q_{C\alpha}}{q_{C\beta}} \quad (41)$$

1^{er} COROLLAIRE. — *Le rapport des pentes, au point de transition, des deux branches de la courbe de solubilité, est égal au rapport des chaleurs de dissolution limites des deux états allotropiques de l'hydrate.*

2^e Cas : *Point anguleux relatif au dépôt simultané de deux hydrates distincts (Point de transition ou point d'eutexie).* — Les deux branches de la courbe de solubilité correspondant aux hydrates $S.s_1H^2O$ et $S.s_2H^2O$, se coupent en un point de transition A, de coordonnées T et C (fig. 2). Désignons par q_{1C} et q_{2C} les chaleurs de dissolution limites des hydrates à s_1 et s_2 molgs d'eau, à T° . Les équations de solubilité des deux solides s'écrivent :

$$503 \frac{C}{1 - s_1C} \cdot \frac{q_{1C}}{T^2} - \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{dC_1}{dT} = 0.$$

et

$$503 \frac{C}{1 - s_2 C} \cdot \frac{q_{2C}}{T^2} - \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{dC_2}{dT} = 0.$$

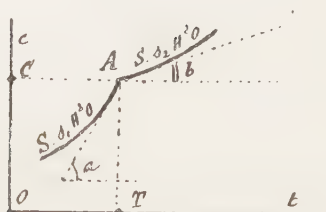


FIG. 2.

Posons $\frac{dC_1}{dT} = tga$; $\frac{dC_2}{dT} = tg.b$. et divisons membre à membre ; on obtient :

$$\frac{tga}{tg b} = \frac{1 - s_2 C}{1 - s_1 C} \cdot \frac{q_{1C}}{q_{2C}} \quad (42)$$

2^e COROLLAIRE. — *Le rapport des pentes des deux branches de la courbe de solubilité, est égal au rapport des chaleurs de dissolution limites des deux hydrates, divisé par le rapport des concentrations moléculaires de la solution, en eau libre.*

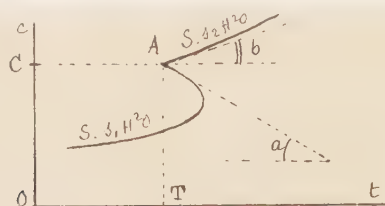


FIG. 2 BIS.

3^e Cas : *Point cryohydratique (Point d'eutexie).* — Soit E le point cryohydratique, correspondant à l'intersection de la courbe de solubilité de l'hydrate $S.s.H_2O$ et de la courbe de dépôt de la glace (courbe cryoscopique).

Désignons par C et T les coordonnées du point E (fig. 3). L'équation de solubilité de l'hydrate, au point eutectique, s'écrit :

$$503 \frac{C}{1 - sC} \cdot \frac{q_c}{T^2} - \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{dC}{dT} = 0$$

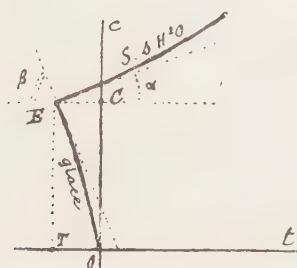


FIG. 3.

en désignant par q_c la chaleur de dissolution limite de l'hydrate à T° . L'équation de solubilité de la glace au point cryohydratique, est la suivante :

$$503 \frac{q'_c}{T^2} + \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{dC}{dT} = 0$$

en désignant par q'_c la chaleur de dissolution limite de la molg de glace.

Posons :

$$\frac{dC}{dT} = tg\alpha \text{ (hydrate)} ; \quad \frac{dC}{dT} = tg\beta \text{ (courbe cryoscopique)}$$

et divisons membre à membre les équations ci-dessus ; on a :

$$\frac{tg\alpha}{tg\beta} = - \frac{C}{1 - sC} \cdot \frac{q_c}{q'_c} \quad (43)$$

3^e COROLLAIRE. — *Le rapport des pentes des deux courbes de solubilité est égal au rapport, changé de signe, des chaleurs de dissolution limites du nombre de molgs d'hydrate correspondant à la molg d'eau libre, et de la molg de glace.*

CHAPITRE II

Etude expérimentale des solutions binaires.

1^o CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES

Pour vérifier l'équation de solubilité d'un hydrate, à une température donnée T° , il est indispensable de connaître les grandeurs suivantes :

- 1^o La concentration C de la solution saturée et la variation de la solubilité avec la température, c'est-à-dire le rapport $\frac{dC}{dT}$;
- 2^o la chaleur de dissolution limite q_c de l'hydrate ;
- 3^o la tension de vapeur des solutions voisines de la saturation, ce qui permet de calculer l'expression $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C}\right)_T$.

La solubilité des sels dans l'eau ayant fait l'objet de nombreuses recherches, j'ai pu trouver dans les tables de constantes les données indispensables à ce sujet ; je n'ai pas eu par suite à effectuer des mesures de solubilité dans l'étude des systèmes binaires. Mes expériences ont simplement porté sur la détermination de la chaleur de dissolution limite des sels (mesures calorimétriques), et sur celle des tensions de vapeur des solutions (mesures tonométriques).

L'équation de solubilité des hydrates a été établie en admettant que la solution saturée était en équilibre avec le sel solide en excès et la vapeur du solvant. Or les mesures de solubilité et les mesures calorimétriques sont effectuées sous la pression atmosphérique et non sous la tension de vapeur des solutions. L'erreur qui en résulte est négligeable, car une dif-

férence de pression de l'ordre d'une atmosphère, n'entraîne pas de variation appréciable pour les chaleurs de dissolution et les solubilités.

Je me suis borné dans l'étude expérimentale de l'équation de solubilité, au cas de solutions saturées moins concentrées en sel que l'hydrate étudié. La détermination de q_c a été effectuée, le plus souvent à différentes températures, pour les douze sels suivants : $\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}_2\text{O}$ et SO^4Na^2 anhydre ; $\text{SO}^4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}$; $\text{CO}^3\text{Na}^2.10\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cl}^2\text{Ba}.2\text{H}_2\text{O}$; $\text{PO}^4\text{HNa}^2.12\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cl}^2\text{Mn}.4\text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}^4\text{Mg}.7\text{H}_2\text{O}$; $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2.5\text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}^4\text{Mn}.7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Mn}.5\text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}^4\text{Zn}.7\text{H}_2\text{O}$; $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^3.18\text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}^4\text{Ni}.7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Ni}.6\text{H}_2\text{O}$ α et β .

J'ai mesuré les tensions de vapeur des solutions et vérifié l'équation de solubilité pour les sels ci-après : $\text{CO}^3\text{Na}^2.10\text{H}_2\text{O}$; $\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}_2\text{O}$; $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2.5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cl}^2\text{Mn}.4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cl}^2\text{Ba}.2\text{H}_2\text{O}$.

Les trois corollaires relatifs aux points anguleux des courbes de solubilité ont été étudiés : 1^o pour les hydrates $\text{SO}^4\text{Ni}.6\text{H}_2\text{O}$ α (bleu) et β (vert), à 53°3 (1^{er} corollaire) ; 2^o pour $\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}_2\text{O}$ et SO^4Na^2 anhydre à 32°38 ; pour $\text{SO}^4\text{Mn}.7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Mn}.5\text{H}_2\text{O}$ à 9° ; pour $\text{SO}^4\text{Ni}.7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Ni}.6\text{H}_2\text{O}$ α à 31°5 (2^e corollaire) ; 3^o pour $\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}^3\text{Na}^2.10\text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Ni}.7\text{H}_2\text{O}$ au point cryohydratique (3^e corollaire).

2^o OPÉRATIONS PRÉLIMINAIRES

Hydrates normaux et solutions.

Les hydrates normaux, utilisés dans mes recherches, ont été obtenus à partir du sel « pur cristallisé » du commerce. Ce sel est soumis à une nouvelle cristallisation suivie de lavages répétés. A cet effet, on prépare une solution saturée à chaud que l'on abandonne au refroidissement ; dès que la température tombe dans l'intervalle de température correspondant au dépôt de l'hydrate considéré, on réalise une cristallisation troublée. La bouillie formée par l'eau-mère et les petits cristaux est filtrée par aspiration dans un entonnoir de

Büchner, puis le sel est essoré à la trompe et lavé par agitation dans une faible quantité d'eau. Le mélange (sel + solution saturée), est abandonné pendant une demi-journée, puis filtré. Les cristaux essorés sont soumis à un deuxième lavage ; après un dernier essorage, le sel humide est desséché avec des feuilles de papier-filtre ; une mince couche de cristaux est placée dans l'intérieur d'un matelas de papier-filtre que l'on soumet à une légère pression. On a soin de remplacer trois fois par jour le papier humide par du papier sec ; en général, la dessiccation des cristaux est complète au bout de trois ou quatre jours ; toutefois, dans le cas des sels hygroscopiques, comme le chlorure et le sulfate manganéux, l'opération dure plus longtemps. J'ai pu obtenir ainsi les divers hydrates normaux que j'avais à employer à la température ordinaire, à l'exception du sulfate manganéux pentahydraté, $\text{SO}^4\text{Mn}.5\text{H}^2\text{O}$. Les cristaux obtenus correspondant à la constitution moyenne $\text{SO}^4\text{Mn}.4,66\text{H}^2\text{O}$ ou $4,8\text{H}^2\text{O}$ étaient formés par un mélange de divers hydrates. Le pentahydrate a été obtenu, soit en amorçant la cristallisation vers 12° avec un cristal de $\text{SO}^4\text{Cu}.5\text{H}^2\text{O}$, isomorphe de $\text{SO}^4\text{Mn}.5\text{H}^2\text{O}$, soit en partant d'une solution saturée à 20° qui a été additionnée d'alcool à 95° ; en décantant la phase alcool + eau, qui surnage et ajoutant de l'alcool à plusieurs reprises, on obtient des cristaux de pentahydrate [8] (Schreinmakers et Deuss).

Le sel obtenu est tassé dans des flacons secs que l'on remplit entièrement, puis que l'on ferme avec soin, de façon à éviter autant que possible les phénomènes d'efflorescence ou de déliquescence, suivant le cas. Des essais de pureté effectués sur ce sel, n'ont pas révélé de traces de substances étrangères. La teneur en eau des cristaux, déterminée par dosage, ou bien par déshydratation à l'étuve à une température convenable correspond très sensiblement aux proportions d'eau de cristallisation de l'hydrate normal.

Les solutions à utiliser sont préparées à partir du sel récemment obtenu, par pesée des constituants. Le sel destiné à la mesure des chaleurs de dissolution doit être très finement pulvérisé afin que la dissolution soit aussi rapide que possible ;

à cet effet, les cristaux sont broyés dans un mortier de porcelaine, puis porphyrisés au mortier d'agate. Les mesures calorimétriques de dissolution sont effectuées dans la semaine qui suit l'obtention de l'hydrate considéré ; avec les précautions prises, l'état d'hydratation du sel n'a pas changé.

Pour conserver pendant longtemps à un hydrate sa teneur en eau de cristallisation, on peut employer la méthode de stabilisation de Lescœur [9], dont le principe est le suivant : l'hydrate finement pulvérisé est introduit dans un exsiccateur, en présence d'une solution aqueuse d'acide sulfurique dont la concentration est telle que sa tension de vapeur, dans les limites de température où l'on opère, est comprise entre la tension de vapeur de la solution saturée et la tension de dissociation de l'hydrate. Dans ces conditions, les phénomènes d'efflorescence et de déliquescence étant écartés, l'état d'hydratation du sel reste fixe. Mais les tensions de vapeur des solutions saturées et les tensions de dissociation des hydrates n'ont guère été étudiées au voisinage de la température ordinaire ; faute de données tensimétriques, je n'ai pu utiliser la méthode de Lescœur que pour les trois hydrates suivants : $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$ et $\text{PO}^4\text{HNa}^2 \cdot 12 \text{H}^2\text{O}$.

CARBONATE DE SOUDE. — Les tensions de vapeur des solutions saturées ont été déterminées par Woitaschewsky [10] et les tensions de dissociation du décahydrate en heptahydrate + vapeur d'eau, ont été données par Carpentier et Jette [11], Baxte et Cooper [12], Wegscheider [13]. Les mesures de Regnault [14] et celles de Von Helmholtz [15] donnent les tensions de vapeur des mélanges d'acide sulfurique et d'eau, en fonction des concentrations, à diverses températures. Le titre de la solution sulfurique à utiliser, à la température ordinaire pour la stabilisation du décahydrate, est égal à 0,243 (24 g 3 de SO^4H^2 pur pour 100 g de mélange).

SULFATE DE SOUDE. — Les tensions de vapeur des solutions saturées en présence d'un excès de décahydrate et les tensions de dissociation de ce dernier ont été mesurées par

Wuite [16]. Pour stabiliser le sel de Glauber au-dessous de 30°, il suffit d'utiliser une solution sulfurique au titre de 0,26.

PHOSPHATE DISODIQUE. — Frowein [17] a mesuré les tensions de vapeur des solutions saturées ; Menzel et Sieg [18] ont déterminé les tensions de dissociation du dodécahydrate en heptahydrate + vapeur d'eau. La solution sulfurique de stabilisation correspond, à la température ordinaire, au titre de 0,243.

Les expériences de stabilisation, faites pour ces 3 hydrates au voisinage de 15°-20°, montrent que leur état d'hydratation n'a pas sensiblement varié pendant un intervalle d'un mois et demi, compris entre les essais.

3° MESURES CALORIMÉTRIQUES

A. — Généralités.

La plupart de mes expériences calorimétriques ont été effectuées à la température ordinaire de la salle d'expériences, c'est-à-dire, les unes à 11°-12°, d'autres vers 18° ou 20°. Quelques mesures ont été faites au voisinage de zéro degré et vers 32° ou 53°.

SALLE D'EXPÉRIENCES. — Les mesures correspondant à la température de 11°-12°, ont été réalisées dans une cave non chauffée en hiver, située à 6^m environ au-dessous de la chaussée ; la température de cette salle ne variait pas de plus de 1° dans l'espace de deux ou trois mois (11° en hiver, 13° en juillet). Les expériences relatives aux autres températures, ont été effectuées dans une grande salle, placée au rez-de-chaussée et pourvue du chauffage central. En réglant convenablement ce dernier, la température en hiver oscillait entre 16° et 18°. Au mois de juin, cette température était voisine de 19°-20°. Dans l'intervalle d'un mois, les écarts de température ne dépassaient pas 2°. Les calorimètres placés à l'abri des portes et fenêtres étaient, en hiver, disposés assez loin du radiateur.

La salle était éclairée par une lampe de 50 bougies, située à 10^m environ des appareils calorimétriques, une lampe auxiliaire de 25 bougies, que j'allumais durant 5 ou secondes toutes les minutes, permettait de faire les lectures thermométriques sans entraîner de perturbation appréciable dans la marche de la température.

CALORIMÈTRES. — Dans les mesures relatives à la température ordinaire, j'ai utilisé des calorimètres de Berthelot, avec enceinte à double paroi, contenant de l'eau et recouverte de feutre (fig. 4). Le vase calorimétrique, en laiton doré, avait

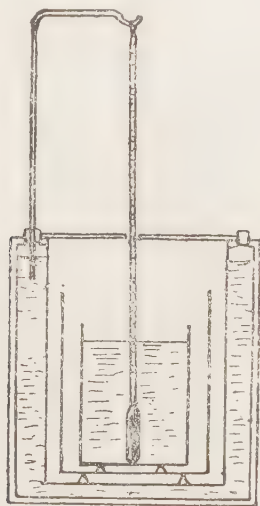


FIG. 4.

une capacité de 600 cm³ environ ; il reposait sur trois pointes de liège disposées au fond d'un seau de laiton, un peu plus grand, placé dans l'enceinte. Le calorimètre était fermé par un couvercle en carton, percé en son milieu d'un orifice, pour le passage du thermomètre. Je disposais généralement de trois calorimètres de Berthelot identiques me permettant d'effectuer deux séries de trois mesures par jour : une 1^{re} série vers 9^h-10^h, et une 2^e série vers 17^h.

Les expériences correspondant aux basses températures

(vers zéro degré), et aux températures élevées (32° et 53°), ont été réalisées dans un petit vase calorimétrique en laiton doré de 260 cm^3 de capacité, disposé dans l'intérieur d'un Dewar cylindrique, de plus grandes dimensions (fig. 5) ; le vase de laiton reposait sur trois pointes de liège fixées sur une plan-

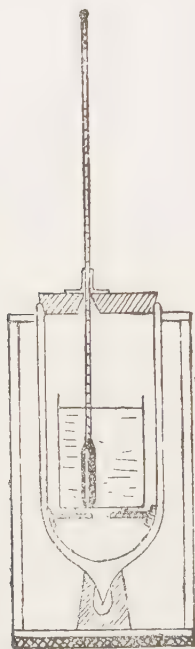


FIG. 5.

chette horizontale placée au fond du Dewar. Ce dernier était fermé par un disque épais en liège recouvert de golaz sur sa face supérieure, et présentant deux orifices pour le passage du thermomètre et des accessoires. Le Dewar, ainsi équipé, était fixé sur un support en bois lesté à sa base avec une feuille de plomb et ensuite immergé dans un bain maintenu à une température convenable.

Dans les expériences faites au voisinage de zéro degré, ce bain était formé d'une bouillie d'eau et de glace placée dans un bocal cylindrique en verre de 35^{cm} de haut environ, calorifugé avec une enveloppe de feutre. J'avais soin d'ajouter

de temps en temps de la glace au mélange pour maintenir la température sensiblement constante. Pour les mesures effectuées vers 32° et 53°, le Dewar était plongé dans un thermostat réglé à une température de $\frac{1}{2}$ degré environ, au-dessus de celle du calorimètre. Dans toutes mes expériences, l'agitation du liquide calorimétrique est réalisée à l'aide du thermomètre que l'on déplace à la main suivant un rythme régulier (30 coups d'agitateur par minute, par exemple).

THERMOMÈTRES. — J'ai utilisé généralement des thermomètres Baudin ou Rhône-Poulenc au $\frac{1}{50}$ de degré; toutefois, dans les expériences effectuées vers 53°, je me suis servi d'un thermomètre différentiel Roberteau au $\frac{1}{50}$ de degré, que je réglais à cette température en faisant varier la masse du mercure du réservoir. Le zéro des thermomètres a été vérifié plusieurs fois au cours de mon travail; la connaissance du déplacement du zéro, qui n'atteint pas $\frac{1}{5}$ de degré, est sans importance pour les mesures calorimétriques que j'avais à effectuer, car les grandeurs thermiques considérées ne varient pas sensiblement pour une différence de température de cet ordre; par contre le déplacement du zéro doit être connu lorsqu'on veut utiliser le thermomètre pour le réglage précis d'un thermostat à une température donnée.

Les lectures thermométriques étaient effectuées à la loupe, en évitant autant que possible les erreurs de parallaxe. A cet effet, le thermomètre légèrement soulevé, était suspendu verticalement à une potence de verre (fig. 4); on frappait deux petits coups sur la tige et on lisait la température en plaçant les yeux au niveau de l'extrémité de la colonne mercurielle. Avec un peu d'habitude, on peut apprécier à coup sûr le $\frac{1}{10}$ de division thermométrique, c'est-à-dire le $\frac{1}{500}$ de degré. Dans les mesures faites à la température ordinaire, je n'avais pas à effectuer de corrections relatives à la colonne émergente, car

la variation de la température calorimétrique obtenue dans les expériences ne dépasse pas 3 ou 4 degrés. Ces corrections sont par contre souvent nécessaires quand on opère au voisinage de zéro degré, ou bien vers 32° et 53°.

CORRECTION DU REFROIDISSEMENT. — La durée des phénomènes de dissolution ou de dilution n'a jamais excédé 5 minutes dans mes expériences ; elle a même atteint rarement cette limite. J'ai employé pour calculer la correction du refroidissement par rayonnement et conductibilité, la méthode classique de Regnault et Pfaundler [19], basée sur la loi de Newton. L'expérience calorimétrique était divisée en trois périodes durant lesquelles le liquide était régulièrement agité et la température notée toutes les minutes. Dans la *période initiale* (de 5 ou 10 minutes), on étudie les échanges de chaleur entre le calorimètre et le milieu ambiant. On remarque que la variation de température est une fonction linéaire du temps. On calcule la vitesse de refroidissement par minute, α . La *période principale* correspond à la durée du phénomène énergétique étudié. La *période finale*, de même durée que la période initiale, commence dès que la dissolution ou la dilution sont terminées, c'est-à-dire lorsque la variation de température redevient régulière. On observe de nouveau les échanges de chaleur avec l'extérieur et on en déduit la nouvelle vitesse de refroidissement, β . La correction du refroidissement pendant la période principale est calculée en appliquant la loi de Newton. La constante du refroidissement est déterminée à partir des observations faites pendant les deux périodes extrêmes. Dans toutes mes expériences, j'ai également calculé la correction du refroidissement par une méthode rapide dont le principe sera indiqué plus loin et qui m'a donné très sensiblement les mêmes résultats que la méthode de Regnault-Pfaundler.

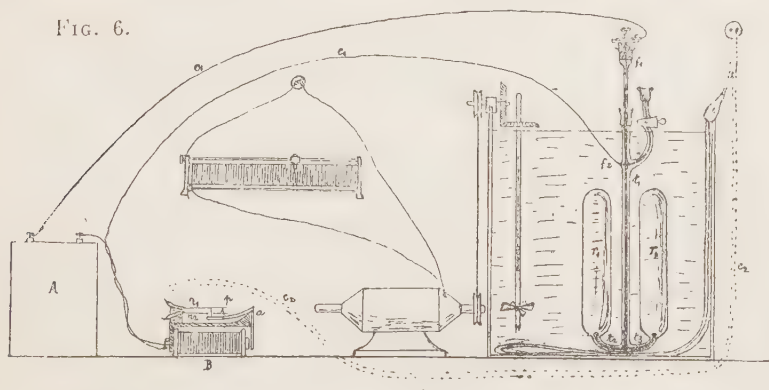
CAPACITÉ CALORIFIQUE DU CALORIMÈTRE ET DES ACCESSOIRES. — La capacité calorifique du calorimètre et de l'écraseur qui sont en laiton, se calcule en prenant comme chaleur spécifique de cette substance le nombre $\gamma_1 = 0,094$. Les ther-

momètres portent généralement, sur leur tige, l'indication des masses du mercure, du réservoir et de la tige. On calcule la capacité calorifique a du mercure et du réservoir en prenant, pour le mercure : $\gamma = 0,033$, et pour le verre $\gamma' = \frac{1}{5}$; on évalue la masse en eau b de la tige, par cm. de longueur. La capacité calorifique du thermomètre est : $C = a + b l$, l représentant la longueur, en cms, de la tige immergée.

Dans le cas d'un thermomètre Roberteau, à masse de mercure variable, on calcule les coefficients a et b de la formule précédente, en multipliant les volumes correspondants, exprimés en cm^3 , par le facteur 0,46 qui représente sensiblement le produit de la densité du mercure ou du verre par leur chaleur spécifique.

THERMOSTAT. — Le thermostat que j'ai utilisé dans les mesures calorimétriques à température un peu élevée, est constitué par une grande masse d'eau (25 litres environ), placée dans un récipient en tôle émaillée, de 38 cm. de hauteur, calorifugé avec une enveloppe de feutre et fermé par un couvercle

FIG. 6.



en bois. L'agitation de l'eau est réalisée par un moulinet à ailettes, actionné par un moteur électrique de $\frac{1}{20}$ CV. Pour maintenir la température du bain uniforme, j'ai employé un dispositif de régulation électrique, qui comprend :

- 1° un circuit de réglage, c_1 , contenant une batterie d'accumulateurs A (fig. 6), dont la force électromotrice est

de 4 volts et un thermorégulateur à toluène R, partiellement immergé dans le thermostat.

2° *un circuit de chauffage*, c_2 , alimenté par du courant alternatif et constitué par une résistance plongeant dans le bain thermostatique.

3° *un relai électromagnétique* B, actionné par le courant de réglage et qui commande le courant de chauffage.

Ce thermostat a été utilisé au voisinage de 32° et de 53°, la température de la salle d'expériences étant voisine de 16°-18°. Les écarts extrêmes des températures du bain thermostatique, atteignent $\frac{5}{100}$ de degré quand l'appareil fonctionne vers 32° et $\frac{7}{100}$ de degré au voisinage de 53°. Le graphique de la température en fonction du temps est grossièrement périodique ; il montre que les maxima et les minima de température présentent un léger retard sur l'ouverture et la fermeture du courant de chauffage ; ce décalage est dû à l'inertie de la masse d'eau thermostatique.

B. — Chaleurs spécifiques des solutions.

Le calcul de la chaleur dégagée dans les mesures calorimétriques relatives aux solutions nécessite la connaissance de la chaleur spécifique de ces dernières.

Pour les solutions très diluées, c'est-à-dire renfermant une molg de sel dans plus de 200 molgs d'eau, on prend, comme capacité calorifique approchée, celle de l'eau qu'elles renferment. Cette règle empirique, due à Thomsen [20], est d'un usage courant en calorimétrie. L'erreur relative qu'elle comporte, généralement par excès, est de l'ordre de quelques millièmes. La capacité calorifique des solutions concentrées est supérieure ou inférieure à celle de l'eau de dissolution, suivant la nature du sel, et la concentration, mais leur différence est bien plus grande qu'en liqueur étendue. Ainsi, d'après les mesures de de Marignac [21], la capacité calorifique moyenne

de 21° à 52°, d'une masse de solution renfermant une molg de CO^3Na^2 dans 200 molgs ou 3.600^g d'eau est $3.706 \times 0,9695 = 3.593^{\text{cal}}$ (différence en plus : $\frac{2}{1.000}$ environ). Pour une solution contenant une molg de ce sel dans 25 molgs ou 450^g d'eau, la capacité calorifique est : $556 \times 0,8649 = 481^{\text{cal}}$ (différence en moins : 7 %).

De nombreuses recherches ont été effectuées par divers auteurs sur les chaleurs spécifiques des solutions salines binaires ; une bonne partie des résultats publiés à ce sujet est due à Thomsen [22] et à de Marignac [23]. Les admirables mesures de de Marignac ont été réalisées par la méthode du refroidissement dont le principe est le suivant : Un vase de platine, placé dans une enceinte à température constante, renferme une masse d'eau, M^g , à t° . On détermine le refroidissement Δt du liquide pendant θ minutes. On reprend ensuite l'expérience avec la solution à étudier, placée dans les mêmes conditions de température que l'eau. Soit $\Delta't$ son refroidissement dans θ minutes. On fait varier la masse de solution employée jusqu'à ce que le refroidissement observé soit le même que celui de l'eau. Désignons par $M'g$ la masse de solution utilisée. Les deux liquides ayant même capacité calorifique, la chaleur spécifique moyenne, γ_m , de la solution entre les températures $t - \Delta t$ et t a pour expression : $\gamma_m = \frac{M}{M'}$.

En étendant aux solutions binaires la loi des mélanges de Wœstyn [24], M. Mathias [25] a pu représenter leurs chaleurs spécifiques par une formule simple qui traduit convenablement les résultats de de Marignac et de Thomsen. Soit une solution renfermant une molg de sel et h molgs de solvant. Appelons M et m les masses moléculaires de ces deux substances, γ la chaleur spécifique de la solution, c celle du solvant et γ_0 celle du sel à l'état liquide. La loi de Wœstyn donne :

$$M\gamma_0 + hmc = (M + hm)\gamma.$$

En posant $M = bm$, $\gamma_0 = \frac{ac}{b}$, M. Mathias obtient la formule :

$$\gamma = \frac{a + h}{b + h} \cdot c \quad (44)$$

Les deux constantes a et b dépendent de la nature du corps dissous et des conditions de température de l'expérience. En partant des données calorimétriques de Thomsen et de de Marignac, M. Mathias a pu calculer a et b pour un grand nombre de sels et vérifier la formule (44) avec une précision généralement supérieure à $\frac{3}{10^3}$.

Les chaleurs spécifiques des solutions que j'ai utilisées ont été, le plus souvent, empruntées à des travaux antérieurs. J'ai en particulier utilisé les données de Thomsen, de Marignac, Pagliani [26], Teudt [27], Serowy [28], Cohen [29], Heldermann et Moesweld, Richards et Dole [30], Randall et Rossini [31]. N'ayant pu trouver, dans les publications scientifiques, aucune indication sur les chaleurs spécifiques des solutions d'hyposulfite de soude, je les ai déterminées en utilisant la méthode du flacon de Berthelot [32]. J'ai en outre mesuré les chaleurs spécifiques des solutions de sulfate de nickel par une méthode « calorifère » dont le principe est indiqué par M. Bouasse, dans son *Traité de Thermodynamique* [33].

Méthode du flacon.

PRINCIPE. — La solution à étudier est introduite dans un flacon en laiton de 100 cm³, que l'on remplit aux $\frac{3}{4}$ et que l'on ferme hermétiquement avec un bouchon de liège traversé par un petit thermomètre très sensible, au $\frac{1}{5}$ de degré. Le flacon est chauffé à une température connue, puis immergé quelques instants, dans l'eau du calorimètre de Berthelot. On détermine l'échauffement du calorimètre, ce qui permet de calculer la chaleur spécifique de la solution. Le calorimètre renfermant 500^g d'eau et le flacon environ 80^g de solution dont la chaleur spécifique est, je suppose, voisine de 0,8, il suffira de porter le flacon à une vingtaine de degrés au-dessus de la température

du calorimètre, pour obtenir un échauffement de 2°5, très convenable pour effectuer une bonne mesure.

MODE OPÉRATOIRE. — Le flacon est chauffé dans un bain d'air ; à cet effet, on le suspend dans un bécber un peu plus large et de 25 cm. de haut qui est placé sur un bain de sable chauffé avec un brûleur Bunsen. De temps en temps on agite la solution pendant quelques secondes en saisissant le bécber avec une pince de bois. Dès que la température du flacon s'est élevée d'une quinzaine de degrés, on commence les opérations calorimétriques de la période initiale ; on suit à la fois la marche des températures du calorimètre et du flacon, en ayant soin d'agiter toutes les minutes, le 1^{er} pendant 45 secondes environ et ensuite le bécber à peine quelques instants. Aussitôt que la différence des températures du flacon et du calorimètre atteint 22°, on cesse de chauffer et on rapproche le bécber du calorimètre. A la fin de la minute suivante, on note la température de ce dernier, et l'on effectue, en quelques secondes, les opérations ci-après : agitation brusque du bécber, lecture du petit thermomètre et immersion du flacon dans le calorimètre. On agite à la fois l'eau calorimétrique et la solution, avec le flacon soutenu par la tige de son thermomètre ; quand la différence de température de l'eau et de la solution atteint $\frac{1}{10}$ de degré, c'est-à-dire au bout de 3 minutes environ, on enlève le flacon et on continue à suivre la température du calorimètre pendant quelques minutes. Les indications du petit thermomètre doivent subir la correction relative à la colonne émergente qui est, au début, de l'ordre de $\frac{1}{10}$ de degré.

CALCUL DE γ . Soient :

M la capacité calorifique de l'eau calorimétrique ;

m_1 la capacité calorifique du calorimètre et du thermomètre ;

m_2 la capacité calorifique du flacon vide et de son thermomètre ;

m la masse de la solution et γ sa chaleur spécifique ;
 Δt l'échauffement du calorimètre ;
 ΔT le refroidissement du flacon.

On a l'équation : (45)

$$\gamma \text{ moyen } T - \Delta T \text{ à } T = \frac{(M + m_1) \Delta t - m_2 \Delta T}{m \Delta T}$$

PRÉCISION DES MESURES. — La variation de température de la solution à étudier est d'environ 20° ; les lectures du petit thermomètre étant faites au $\frac{1}{10}$ de degré, l'erreur relative sur ΔT est inférieure à $\frac{1}{100}$. Un calcul d'erreur montre que, dans le cas le plus défavorable, la limite supérieure de l'erreur relative, sur la valeur de γ , est inférieure à $\frac{3}{200}$. Les écarts extrêmes observés dans plusieurs expériences sur une même solution, atteignent parfois $0^{\circ},006$. La précision que j'ai obtenue avec cette méthode est supérieure à $\frac{1}{100}$.

RÉSULTATS TROUVÉS. — *Chaleurs spécifiques des solutions d'hyposulfite de soude (de 14° à 34°).*

Concentrations	π	4	25	50	75	100	;
	c	0,00286	0,0166	0,0307	0,0428	0,0532	;
γ moy (14° - 34°)	h	349,44	60,13	32,57	23,38	18,78	;
		0,975	0,844	0,824	0,791	0,769	;
Concentrations	π	120	130	135	140	145,8	;
	c	0,0607	0,0641	0,0657	0,0674	0,0692	;
γ moy (14° - 34°)	h	16,49	15,60	15,21	14,84	14,46	;
		0,758	0,754	0,750	0,748	0,744	;

Dans ce tableau, π exprime le poids d'hydrate contenu dans 100g d'eau libre. Ces résultats peuvent être représentés par la formule :

$$\gamma \text{ moy } (14^\circ - 34^\circ) = \frac{12,6 + h}{22 + h} \quad (46) ;$$

Les écarts entre $\gamma_{calc.}$ et $\gamma_{mes.}$ atteignent au maximum $\frac{3}{10^3}$.

Méthode « calorifère ».

PRINCIPE. — Un corps chaud, ou « *calorifère* », est plongé dans une masse donnée de solution calorimétrique et lui cède une quantité connue de chaleur Q_{cal} ; on évalue l'échauffement du calorimètre et l'on calcule la chaleur spécifique γ de la solution.

DESCRIPTION DU CALORIFÈRE. — C'est un appareil en pyrex formé d'un gros réservoir cylindrique R de 3^{cm} de diamètre interne et de 6^{cm},5 environ de hauteur, presque complètement rempli de mercure (fig. 7) ; ce réservoir est sur-



FIG. 7.

monté d'un tube capillaire t ayant environ $\frac{3}{5}$ de m/m de diamètre intérieur et une longueur de 12^{cm}, terminé par un petit entonnoir e . Le long de ce tube, on a soufflé deux boules b_1 , b_2 de 0^{cm},9 de diamètre intérieur; de part et d'autre de la boule inférieure b_1 , sont tracés les index i_1 et i_2 . En chauffant le réservoir, le mercure atteint le sommet du tube t . L'appareil est immergé dans le calorimètre quand l'extrémité de la colonne mercurielle est en face de l'index i_2 et on le retire du liquide calorimétrique quand le niveau du mercure atteint i_1 . Le nombre Q de calories cédées au calorimètre

représente la chaleur dégagée par le calorifère, pendant la contraction apparente $i_1 i_2$ du mercure.

ÉTALONNAGE. — Pour déterminer Q , on étalonne l'appareil avec un liquide de chaleur spécifique connue, de l'eau par exemple. Une masse d'eau déterminée, 400^g je suppose, est introduite dans le calorimètre de Berthelot. Le calorifère est plongé dans un bécber plein d'eau que l'on porte à l'ébullition. On détermine en même temps la marche de la température du calorimètre (période initiale) ; quand le mercure dépasse la boule de sûreté b_2 , on porte le calorifère chaud au dehors du bécber ; l'eau qui l'humecte se vaporise très rapidement ; on essuie l'appareil et on l'introduit dans un vase étroit en laiton poli, où il repose sur un petit support en liège. On reprend l'observation du calorimètre dans lequel on immerge le calorifère quand le mercure atteint l'index i_2 ; l'appareil est ensuite reporté à l'extérieur quand le mercure arrive en i_1 . La durée de l'immersion, pendant laquelle on continue à agiter le calorimètre, est un peu inférieure à une minute. On continue à suivre les indications du thermomètre pendant quelques minutes.

CALCUL DE Q . — Soient : M la masse de l'eau calorimétrique, m la masse en eau du calorimètre et du thermomètre, Δt l'échauffement observé. On a l'égalité :

$$Q = (M + m) \Delta t. \quad \text{calg}$$

Le volume compris entre les repères étant de 335 m/m³, une erreur de 1 m/m sur chaque affleurement au niveau des index, entraîne sur la valeur de Q une erreur relative inférieure à $\frac{1,7}{10^3}$. Un calcul d'erreur montre que la limite supérieure de l'erreur relative totale est inférieure à $\frac{1}{250}$. Les 3 mesures que j'ai effectuées pour étalonner l'appareil, m'ont donné : 812^{cal}9 ; 813^{cal}4 ; 813^{cal}8. La moyenne de ces résultats est 813^{cal}4. Les écarts extrêmes sont de l'ordre de $\frac{1}{10^3}$.

MESURE D'UNE CHALEUR SPÉCIFIQUE. — On emploie une masse de solution telle que l'échauffement observé soit compris entre 2° et 3°. La mesure calorimétrique est effectuée comme la précédente.

Appelons M_1 la masse de solution employée, γ sa chaleur spécifique, m la capacité calorifique du calorimètre et du thermomètre, t_1 et t_2 les températures initiale et finale de la solution.

On peut écrire, d'après le principe des mélanges :

$$(M_1 \gamma + m) (t_2 - t_1) = Q.$$

D'où :

$$\gamma = \frac{Q}{(t_2 - t_1) M_1} - \frac{m}{M_1} \quad (47)$$

EXEMPLE : *Chaleur spécifique d'une solution de sulfate de nickel.*

Concentration $\pi = 20 \%$; $c = 0,0118$; $h = 84,97$ (π est le poids de $\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dissous dans 100^g d'eau libre).

Poids de solution : 420^g ; valeur en eau du calorimètre et du thermomètre 9^{cal}256.

Etalonnage de l'appareil : $Q = 813^{\text{cal}}$ 4.

MARCHE DE LA TEMPÉRATURE (Graphique 8).

Temps (minutes)	T ^{os}	Temps	T ^{os}	Temps	T ^{os}
0.....	18°350	5.....	18°365	9.....	20°478
1.....	18°354		(immersion)	10.....	20°462
2.....	18°356	6.....	20°523	11.....	20°447
3.....	18°359	7.....	20°506	12.....	20°433
4.....	18°362	8.....	20°492		

CORRECTION DU REFROIDISSEMENT : A. *Méthode de Regnault-Pfaundler.*

Période initiale (5 minutes) ; $t_{\text{moy}} = 18°357$; vitesse du refroidissement $\alpha = 0°003$.

Période finale (5 minutes) ; $t_{\text{moy}} = 20°470$; vitesse du refroidissement $\beta = -0°015$.

Durée de la période principale : 2 minutes.

Constante du refroidissement : $K = \frac{\beta - \alpha}{\vartheta_m - t_m} = -0,0085$.

Correction = $0,006 - 0,0085 (19,435 + 20,506 - 2 \times 18,357) = -0,0021$.

Température corrigée : $20^{\circ}527$; $\Delta t = 2^{\circ}162$.

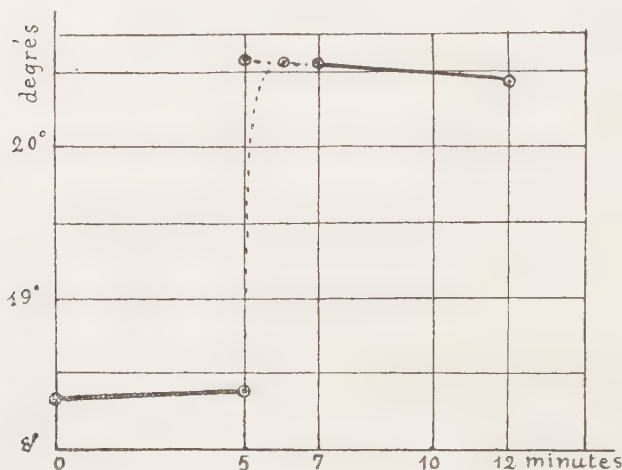


FIG. 8.

B. *Méthode rapide*. — Le graphique 8 montre que la température varie brusquement pendant la 1^{re} minute de la période principale, puis pendant le restant de cette période elle est voisine de ϑ_m . Le refroidissement pendant la 1^{re} minute de la période principale est : $\frac{\alpha + \beta}{2}$ et pendant chacune des autres minutes, il est égal à β .

D'où la correction est égale à : $\frac{\alpha + \beta}{2} + \beta = \frac{-0,015 + 0,003}{2} - 0,015 = -0,0021$ (résultat identique au précédent).

CALCULS CALORIMÉTRIQUES. — La chaleur spécifique γ a pour valeur :

$$\gamma = \frac{813,4}{420 \times 2,162} - \frac{9,256}{420} = 0^{\text{cal}}874 \text{ par excès.}$$

Une 2^e expérience donne 0,873 par excès. D'où :

$$\gamma \text{ moy. } (18^{\circ}\text{-}21^{\circ}) = 0^{\text{cal}}873.$$

PRÉCISION DES MESURES. — En admettant que l'erreur absolue sur la valeur de Q soit inférieure à 2 cal., on trouve que la limite supérieure de l'erreur relative, dans la mesure de γ , est inférieure à $\frac{1}{200}$. La précision obtenue dans mes expériences est de l'ordre de 3 ou 4 millièmes ; elle est par suite supérieure à celle que m'a donnée la méthode du flacon.

La méthode calorifère présente en outre l'avantage de donner les chaleurs spécifiques au voisinage immédiat d'une même température T°, tandis qu'avec la méthode du flacon on obtient simplement les chaleurs spécifiques moyennes entre deux températures T et T' assez éloignées. Pour un intervalle de température T' — T = 20°, les écarts entre ces valeurs moyennes et les chaleurs spécifiques vraies, à T°, écarts qui augmentent avec la concentration, peuvent atteindre près de 0°01.

RÉSULTATS TROUVÉS. — La méthode calorifère, appliquée aux solutions de sulfate de nickel, m'a donné les résultats suivants :

Concentrations	π	10	;	20	;	30	;	40	;	50
	c	0,00613	;	0,0118	;	0,017	;	0,0217	;	0,0262
γ moy (18°-21°)	h	162,9	;	84,97	;	58,98	;	45,99	;	38,19
		0,926	;	0,873	;	0,840	;	0,813	;	0,792
Concentrations	π	60	;	70	;	80	;	82,2		
	c	0,0303	;	0,0344	;	0,0377	;	0,0385		
γ moy (18°-21°)	h	32,99	;	29,28	;	26,495	;	24,33		
		0,776	;	0,759	;	0,747	;	0,740		

Ces résultats peuvent être représentés par l'équation :

$$\gamma (18^{\circ}\text{-}21^{\circ}) = \frac{16,783 + h}{31,22 + h} \quad (48)$$

La courbe $\gamma = f(c)$ est une branche d'hyperbole équilatère dont les asymptotes sont parallèles aux axes des coordonnées (fig. 9).

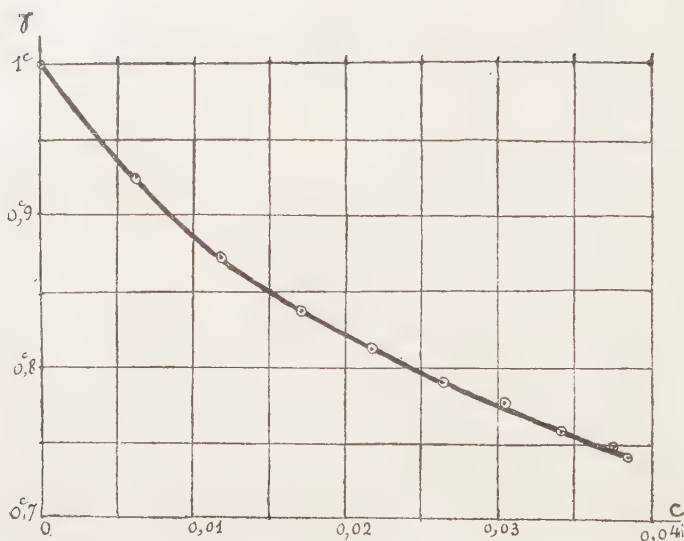


FIG. 9.

C. — Mesure de la chaleur de dissolution limite.

La mesure des chaleurs de dissolution limites des sels n'a guère attiré jusqu'ici l'attention des expérimentateurs. La plupart de ceux qui se sont intéressés aux chaleurs de dissolution, ont simplement déterminé les chaleurs différentielles de dissolution dans l'eau ou dans des solutions étendues, ou bien encore les chaleurs intégrales de dissolution pour de faibles concentrations. Nous citerons à ce sujet les travaux de Favre et Valson [34], Person [35], Berthelot [36], Thomsen [37], Pickering [38], de Forcrand [39], etc. Les quelques déterminations de chaleurs limites de dissolution qui ont été faites, sont dues à Von Stackelberg [40], Cohen [41], Colson [42], Mondain-Monval [43].

J'ai effectué, à la température ordinaire, une étude comparative de diverses méthodes permettant de mesurer cette chaleur de dissolution limite ; j'ai utilisé à cet effet, une méthode directe et des méthodes indirectes de dilution et addition, des dilutions intégrales, des dilutions progressives, et de cristallisation. Ce travail a porté sur les douze sels précédemment indiqués. La méthode indirecte de dilution et addition

étant, à mon avis, la plus rapide et l'une des plus précises des méthodes précédentes, je l'ai ensuite employée pour trouver la chaleur limite au voisinage de zéro degré, ou bien vers 32° et 53°.

a) *Méthode directe* [44].

Cette méthode a été employée par Von Stackelberg [45] et plus récemment par Mondain-Monval [46].

Principe. — La méthode directe consiste à déterminer, à une même température, la chaleur différentielle de dissolution du sel dans un certain nombre de solutions dont la concentration croît depuis zéro (eau pure), jusqu'au voisinage de C (saturation). On dissout à cet effet, au calorimètre, un poids connu de sel, dans un grand excès de la solution considérée. On mesure l'effet thermique produit et on le rapporte à la molg du sel ajouté. Les concentrations des solutions étudiées sont de plus en plus voisines au fur et à mesure que l'on se rapproche de la saturation. On trace le graphique $q_c = f(c)$, que l'on extrapole légèrement jusqu'à la concentration C, ce qui permet d'évaluer q_c .

Technique expérimentale. — Les mesures ont été effectuées au calorimètre de Berthelot et à la température ordinaire, c'est-à-dire pour certains sels à 11°-12°, pour d'autres vers 17°. La solution à employer et le sel porphyrisé au mortier d'agate sont portés dans la salle d'expériences, quelques jours avant les mesures. Pour n'avoir pas à introduire la chaleur spécifique du sel solide et sa température initiale dans les calculs calorimétriques, il faut que le sel et la solution soient en équilibre de température au moment où la dissolution commence.

Dans les expériences à 11°-12°, où la température de la salle était sensiblement constante, je versais le sel dans un tube à essais bien sec que je fermais avec un bouchon de caoutchouc et que je pesais ; ce tube était partiellement immergé dans l'eau de l'enceinte calorimétrique, dont la température ne

différait pas de plus de $\frac{5}{100}$ de degré de celle de la solution placée dans le calorimètre ; cet écart peut être négligé sans erreur appréciable. Je versais dans le calorimètre un poids déterminé, 500^g par exemple, de solution et dans cette dernière je plongeais le thermomètre, puis l'appareil était fermé par un couvercle. J'attendais au moins six heures avant de faire les mesures. Pendant ces dernières, le calorimètre était régulièrement agité avec le thermomètre et la température notée toutes les minutes. La vitesse du refroidissement, pendant la période initiale, était généralement voisine de 0°001 ; elle a rarement atteint 0°003 ou 0°004 ; cette dernière limite n'a jamais été dépassée. A la fin de la période initiale, après avoir lu la température, je prenais le tube à essais avec une pince en bois et après l'avoir rapidement essuyé je le débouchais et vidais son contenu dans le liquide calorimétrique, à travers un orifice du couvercle qui était ouvert pendant quelques secondes, puis je fermais le tube à essais. Ces diverses manipulations duraient à peine 10 secondes. L'agitation du liquide pendant la période principale doit contribuer à activer la dissolution du sel ; ce dernier a une tendance à « se coller » au fond du calorimètre ; d'où la nécessité de frôler de temps en temps le fond de ce vase avec le réservoir du thermomètre. Après avoir relevé les températures correspondant aux périodes principale et finale, on pèse le tube à essais, ce qui donne par différence, le poids du sel versé. Ce poids doit être tel que la dissolution ne dépasse pas deux minutes. Dans la mesure de la chaleur initiale, q_0 , il suffit pour atteindre ce résultat de dissoudre 10 à 15^g de sel dans 500^g d'eau. Mais quand la concentration de la solution employée augmente, la dissolution du sel devient de plus en plus difficile ; pour un même poids de liquide, on doit par suite utiliser des quantités de sel décroissantes. C'est ainsi qu'au voisinage de la saturation la masse d'hydrate ajoutée est de l'ordre du gramme.

Dans les expériences effectuées au voisinage de 17°, dans une salle où la température subissait de légères variations, le sel était introduit dans un tube-ampoule de verre fermé

par un bouchon de caoutchouc. Ce tube restait partiellement immergé dans le liquide calorimétrique pendant une durée d'au moins six heures avant les mesures ; l'égalité de température entre le sel et la solution était ainsi parfaitement réalisée. Les tubes-ampoules étaient préparés quelques jours à l'avance, en soufflant à l'extrémité d'un tube à essais à mince paroi de longueur et de poids connus, une ampoule de 20-25 cm³ environ. Au moment de l'expérience, je pesais le tube vide muni de son bouchon, puis j'introduisais le sel dans l'ampoule et je pesais de nouveau. Le tube, en partie immergé dans le calorimètre, était fixé verticalement au couvercle par l'intermédiaire d'une tige de laiton *t* (fig. 10). Cette der-

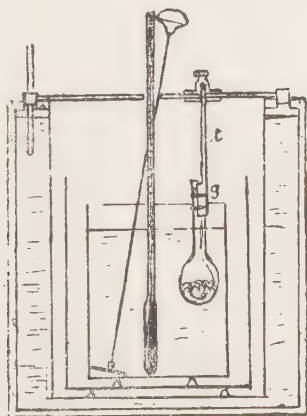


FIG. 10.

nière porte à sa partie inférieure une gouttière *g* sur laquelle le tube est assujéti avec deux anneaux de caoutchouc. L'ampoule est brisée, au début de la période principale, avec un écraseur en laiton doré. On mesure, à la fin de l'expérience, la longueur du tube-ampoule non immergée, ce qui permet de calculer approximativement le poids et par suite la capacité calorifique du verre introduit dans le liquide calorimétrique. Cette capacité est voisine de 1^{cal}g.

CALCUL de q_c . — Soient : *M* la masse moléculaire de l'hydrate, *m* la masse de sel versée dans *M*₁ grammes de solution,

γ la chaleur spécifique de la solution finale ; μ la valeur en eau du calorimètre, du thermomètre et des accessoires, Δt la variation de température observée. On a :

$$q_c = \frac{[(M_1 + m) \gamma + \mu] \Delta t}{10^3} \times \frac{M}{m} \text{ cal-kg} \quad (49)$$

EXEMPLES

1° Chaleur de dissolution initiale du $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ à 11°-12° :

Poids d'eau dans le calorimètre : 500g ; poids de sel versé : 12g78. Capacité calorifique de la solution finale (eau totale) : 507^{cal}14. Valeur en eau du calorimètre : 8^{cal}677 ; du thermomètre : 1^{cal}885.

MARCHE DE LA TEMPÉRATURE (fig. 11) :

Temps	T°s	Temps	T°s	Temps	T°s
0.....	11°320	8.....	11°326	16.....	9°925
1.....	»	9.....	11°327	17.....	9°932
2.....	11°321	10 (immersion)	11°328	18.....	9°939
3.....	11°322	11.....	9°882	19.....	9°946
4.....	11°323	12.....	9°895	20.....	9°953
5.....	11°324	13.....	9°902	21.....	9°960
6.....	»	14.....	9°910	22.....	9°967
7.....	11°325	15.....	9°918		

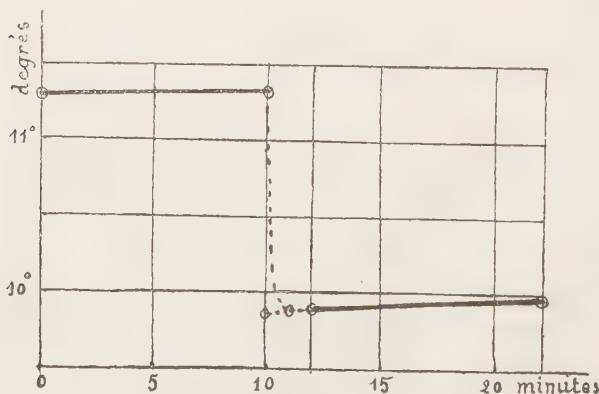


FIG. 11.

CORRECTION DU REFROIDISSEMENT : 1. *Méthode de Regnault-Pfaundler.*

Période initiale (10 minutes) ; $tm = 11^{\circ}324$; $\alpha = 0^{\circ}0008$.

Période finale (10 minutes) ; $\mathfrak{T}m = 9^{\circ}931$; $\beta = + 0^{\circ}0072$.

Constante du refroidissement : $K = - 0,0046$.

Durée de la période principale : 2 minutes.

$$\text{Correction : } = 0,0008 \times 2 - 0,0046 \left(\frac{11,328 + 9,895}{2} + 9,882 - 2 \times 11,384 \right) = 0^{\circ}011.$$

Température corrigée : $9^{\circ}884$; $\Delta t = - 1^{\circ}444$.

$$2. \text{ Méthode rapide. Correction : } = \frac{0,0008 + 0,0072}{2} + 0,0072 = 0^{\circ}011.$$

Même résultat que le précédent.

CALCULS CALORIMÉTRIQUES. — Chaleur dégagée par la dissolution :

$$- (507,14 + 8,677 + 1,885) \times 1,444 = - 747^{\text{cal}}\text{g}56$$

$$q_0 = - \frac{747,56 \times 322}{12,78 \times 10^3} = - 18^{\text{cal}}\text{-kg}83.$$

Une 2^e expérience a donné, pour une même dilution finale :
— $18^{\text{cal}}82$.

$$\text{Moyenne : } q_0 = - 18^{\text{cal}}82.$$

2^o Chaleur différentielle de dissolution du $\text{Cl}^2\text{Mn} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$ dans une solution de concentrations : $\pi = 100 \%$; $c = 0,0667$; $h = 14,99$; à 12° .

Poids de solution : 400^{g} ; poids de sel versé $4^{\text{g}}696$; valeurs en eau : du calorimètre $8^{\text{cal}}552$, du thermomètre $1^{\circ}330$. Chaleur spécifique de la solution finale : $0^{\circ}709$.

MARCHE DE LA TEMPÉRATURE :

Temps	T _{os}	Temps	T _{os}	Temps	T _{os}
0.....	12 ^o 752	8.....	12 ^o 773	16.....	12 ^o 508
1.....	12 ^o 755	9.....	12 ^o 775	17.....	12 ^o 511
2.....	12 ^o 757	10 (immersion)	12 ^o 779	18.....	12 ^o 515
3.....	12 ^o 760	11.....	12 ^o 520	19.....	12 ^o 519
4.....	12 ^o 762	12.....	12 ^o 497	20.....	12 ^o 523
5.....	12 ^o 765	13.....	»	21.....	12 ^o 527
6.....	12 ^o 767	14.....	12 ^o 501	22.....	12 ^o 531
7.....	12 ^o 770	15.....	12 ^o 505	23.....	12 ^o 534

CORRECTION DU REFROIDISSEMENT : 1. *Méthode de Regnault-Pfaundler.*

Période initiale (10 minutes) ; $tm = 12^{\circ}766$; $\alpha = 0^{\circ}0027$.

Période finale (10 minutes) ; $\mathfrak{T}m = 12^{\circ}516$; $\beta = 0^{\circ}0037$.

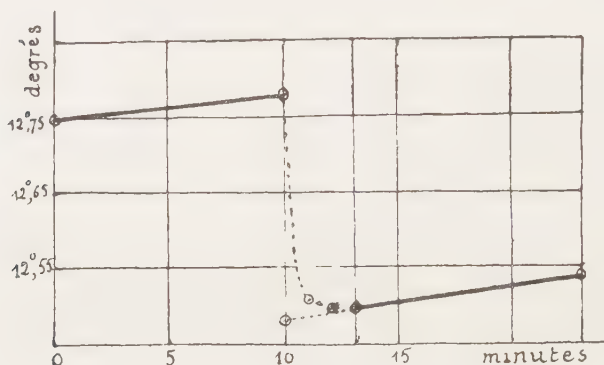


FIG. 12.

Constante du refroidissement : $K = -0,004$.

Durée de la période principale : 3 minutes.

Correction : $= 0,0027 \times 3 - 0,004 \left(\frac{12,779 + 12,497}{2} + 12,520 + 12,497 - 3 \times 12,766 \right)$.

Correction : $= 0^{\circ}0107 \approx 0^{\circ}011$.

2. *Méthode rapide.* Correction : $= \frac{\alpha + \beta}{2} + 2 \beta = 0^{\circ}0106 \approx 0^{\circ}011$.

Température corrigée : $12^{\circ}486$; $\Delta t = -0^{\circ}293$.

CALCULS CALORIMÉTRIQUES. — Chaleur dégagée :

$$- (404,696 \times 0,709 + 8,552 + 1,330) \times 0,293 = -86^{\text{cal}}97.$$

D'où :

$$q_c = \frac{-86,97 \times 197,93}{10^3 \times 4,696} = -3^{\text{cal}}\text{-kg}66.$$

Deux autres mesures ont donné : $-3^{\circ}64$ et $-3^{\circ}66$.

Moyenne des résultats : $q_c = -3^{\text{cal}}65$.

Précision des mesures : A. CHALEUR DE DISSOLUTION INITIALE. — La durée de la dissolution ne dépassant pas une ou deux minutes, la correction du refroidissement est faible, ainsi que l'erreur absolue sur la variation de température observée Δt . Pour cinq des hydrates étudiés, la valeur absolue de Δt est comprise entre 0°5 et 2°35 ; les températures étant lues au $\frac{1}{500}$ de degré, cela représente sur Δt une précision allant de $\frac{1}{125}$ à $\frac{1}{580}$. Pour six autres hydrates, Δt est compris entre 0°1 et 0°2 et connu avec une précision comprise entre $\frac{4}{100}$ et $\frac{2}{100}$. Pour le sulfate manganoux à 5 molgs d'eau Δt est égal à 0°003 ; la précision est nulle.

B. CHALEURS DIFFÉRENTIELLES q_c . — La masse de sel à ajouter à une même quantité de solution, diminuant quand la concentration s'élève, la variation de température correspondante, Δt , décroît généralement en valeur absolue quand la concentration augmente ; la précision des mesures devient de plus en plus faible. Il n'en est plus de même lorsque q_0 étant très petit, q_c varie rapidement avec la concentration ; dans ce cas, la valeur absolue de Δt augmente avec c , à moins que la masse de sel ajoutée soit très faible, et la précision est meilleure en solution concentrée qu'en liqueur diluée. Seuls quelques hydrates présentent cette particularité (sulfate et chlorure manganoux).

Le plus souvent, les écarts présentés par plusieurs expériences relatives à une même solution concentrée sont bien plus grands qu'en solution étendue ; pour obtenir une valeur de q_c acceptable, on est amené à effectuer pour chaque solution concentrée quatre ou cinq mesures, de manière à trouver des nombres qui encadrent la vraie valeur de q_c .

Dans le cas du chlorure manganoux ($\text{Cl}^2\text{Mn} \cdot 4\text{H}^2\text{O}$), traité dans l'exemple ci-dessus, $\Delta t = - 0°293$, l'erreur relative sur Δt est inférieure à 1,4 % ; la limite supérieure de l'erreur relative sur q_c est inférieure à 2 %.

Pour quelques hydrates (phosphate disodique, sulfate de

soude, carbonate de soude), la chaleur limite est trouvée avec une précision allant de $\frac{1}{100}$ à $\frac{1}{200}$; pour le chlorure de baryum, le sulfate de magnésie, l'hyposulfite de soude, cette précision est de l'ordre de 1,5 à 2 % ; dans le cas du sulfate de cuivre et du sulfate manganoux, elle atteint 5 %.

Résultats obtenus [47]. — Voici les moyennes des résultats fournis par cette méthode :

Sels étudiés et températures	Concentrations initiales des solutions			Poids en grammes		Δt moyen	q_c
	π	c	h	de solu- tion	de sel ajouté		
$\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ à 11°-12°	0	0	∞	500	20	—2,35	— 16,14 (q_o)
	10	0,00592	168,89	»	11	—1,40	— 14,95
	20	0,0112	89,44	»	7,4	—0,76	— 14,15
	25	0,0136	73,55	»	4,8	—0,49	— 13,95
	30	0,0159	62,96	»	2,6	—0,26	— 13,80
	35	0,01805	55,40	»	0,87	—0,11	— 13,70
	40	0,0201	49,72	»	0,44	—0,056	— 13,62
	45	0,0221	45,31	»	0,5	—0,055	— 13,58
	49(sat)	0,0236(C)	42,43	»		extrap.	— 13,54 (q_c)
	0	0	∞	500	14	—1,66	— 18,82 (q_o)
$\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ à 11°-12°	5	0,0027	367,78	400	6,72	—0,936	— 18,01
	10	0,0053	188,89	»	3,86	—0,535	— 17,53
	15	0,0077	129,26	»	3,33	—0,459	— 17,20
	18	0,00914	109,44	»	2,13	—0,295	— 17,07
	20	0,01005	99,44	»	1,70	—0,236	— 16,98
	22	0,01095	91,31	»	0,73	—0,103	— 16,90
	25 (sat)	0,01226(C)	81,55			extrap.	— 16,83 (q_c)
$\text{Cl}^2\text{Ba} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$ à 11°-12°	0	0	∞	500	15,85	—0,66	— 5,20 (q_o)
	10	0,0073	137,22	400	6,76	—0,37	— 5,00
	20	0,0143	69,86	»	2,88	—0,155	— 4,88
	25	0,01776	56,30	»	1,84	—0,112	— 4,83
	30	0,0212	27,24	»	1,192	—0,075	— 4,79
	35	0,0245	40,78	»	1,117	—0,07	— 4,76
	40	0,0278	35,93	»	0,63	—0,04	— 4,74
	41,5(sat)	0,0288(C)	34,70			extrap.	— 4,73 (q_c)
$\text{PO}^4\text{HN}^2 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$ à 11°-12°	0	0	∞	500	18	—2,30	— 22,80 (q_o)
	2	0,001	1006,4	»	8	—1,00	— 22,30
	4	0,002	509,2	»	2,5	—0,30	— 22,04
	6	0,0029	343,48	»	3	—0,37	— 21,94
	8	0,00384	260,61	»	1,5	—0,18	— 21,89
	10	0,00474	210,89	»	0,9	—0,05	— 21,86
	11,5(sat)	0,00563(C)	184,95			extrap.	— 21,84 (q_c)

Sels étudiés et températures	Concentrations initiales des solutions			Poids en grammes		Δt moyen	q_c
	π	c	h	de solu- tion	de sel ajouté		
SO ⁴ Cu.5H ² O à 11°-12°	0	0	∞	400	5,24	0	c
	10	0,0070	143,67	»	4	—0,141	— 2,75(q_0)
	20	0,0134	74,33	»	3	—0,104	— 2,58
	25	0,0165	60,47	»	2	—0,08	— 2,49
	28	0,0183	54,52	»	1	—0,051	— 2,47
	30	0,0195	51,22	»	0,7	—0,026	— 2,46
	32(sat)	0,0207(C)	48,33			—0,018	— 2,45
						extrap.	— 2,44(q_c)
Cl ² Mn.4H ² O à 11°-12°	0	0	∞	500	7,74	0,118	1,54(q_0)
	10	0,0088	113,94	»	5,276	0,031	0,55
	17	0,0146	68,67	»	5,103	0,00	0,00
	25	0,0208	47,98	400	5,354	—0,040	— 0,56
	50	0,0385	25,99	»	3,693	—0,118	— 2,00
	75	0,0536	18,66	»	4,670	—0,240	— 3,00
	100	0,0667	14,99	»	4,696	—0,293	— 3,65
	125	0,0781	12,79	»	2,320	—0,164	— 4,01
	150	0,0883	11,33	420	2,030	—0,149	— 4,24
	160	0,0920	10,87	»	1,680	—0,127	— 4,38
	170	0,0955	10,47	450	0,465	—0,035	— 4,50
	179,8(sat)	0,0989(C)	10,11			extrap.	— 4,57(q_c)
S ² O ³ Na ² .5H ² O à 11°-12°	0	0	∞	500	6,211	—0,565	— 11,56(q_0)
	25	0,0166	60,13	400	3,245	—0,327	— 9,22
	50	0,0307	32,57	»	4,595	—0,442	— 8,17
	75	0,0428	23,38	»	3,126	—0,299	— 7,76
	100	0,0532	18,78	»	3,89	—0,371	— 7,60
	120	0,0607	16,49	»	3,763	—0,363	— 7,54
	130	0,0641	15,60	»	1,876	—0,189	— 7,51
	135	0,0657	15,21	»	2,226	—0,216	— 7,50
	140	0,0674	14,84	»	0,890	—0,091	»
	145,8(sat)	0,0692(C)	14,45			extrap.	— 7,49(q_c)
SO ⁴ Mg.7H ² O à 11°-12°	0	0	∞	500	6,179	—0,187	— 3,81(q_0)
	20	0,0132	75,42	421,8	3,111	—0,125	— 3,94
	40	0,0242	41,21	407	2,171	—0,100	— 4,03
	60	0,0342	29,21	400	1,662	—0,082	— 4,07
	70	0,0376	26,55	»	1,277	—0,041	— 4,10
	80	0,0414	24,10	»	0,538	—0,027	— 4,11
	90	0,0450	22,20	»	0,550	—0,028	— 4,12
	93,5(sat)	0,0462(C)	21,63			extrap.	— 4,13(q_c)
SO ⁴ Zn.7H ² O à 17°	0	0	∞	200	2,048	—0,138	— 4,05(q_0)
	10	0,006	166,67	210	1,95	—0,136	— 4,22
	25	0,0141	70,20	200	2,02	—0,172	— 4,47
	50	0,0257	38,93	»	1,045	—0,094	— 4,75
	75	0,0353	28,29	»	1,8	—0,194	— 4,98
	100	0,0435	22,97	198,3	2,137	—0,249	— 5,12
	120	0,0492	20,31	217,7	1,114	—0,121	— 5,18
	130	0,0518	19,28	220	1,500	—0,168	— 5,23
	140	0,0543	18,41	»	1,01	—0,116	— 5,27
	150	0,0566	17,64	»	0,90	—0,107	— 5,30
	156(sat)	0,0580(C)	17,24			extrap.	— 5,32(q_c)

Sels étudiés et températures	Concentrations initiales des solutions			Poids en grammes		Δt moyen	q_c
	π	c	h	de solu- tion	de sel ajouté		
$(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2.18\text{H}^2\text{O}$ à 17°	0	0	∞	500	8,211	0,200	8,32(q_0)
	5	0,0013	758	"	2,173	0,05	7,65
	10	0,0026	388	400	2,134	0,055	6,80
	20	0,0049	203	423,8	2,84	0,059	5,63
	40	0,00905	110,5	423,13	3,067	0,039	3,15
	60	0,0125	79,67	318	1,729	0,018	1,52
	75	0,0148	67,33	465,2	0,909	0,0025	0,62
	90	0,0169	59,1	425,9	0,661	0,0003	0,08
	93	0,0173	57,78	410	0,730	0..	0,00
	100	0,0182	55	402	0,757	—0,001	— 0,16
	104(sat)	0,01866(C)	53,58			extrap.	— 0,22(q_c)
	0	0	∞	500	5,26	0,003	+ 0,07(q_0)
	10	0,0072	138,85	450	3,1	—0,006	— 0,20
	20	0,0139	71,93	470	3,05	—0,012	— 0,41
$\text{SO}^4\text{Mn}.5\text{H}^2\text{O}$ à 17°	25	0,0171	58,54	451,3	2,387	—0,015	— 0,60
	50	0,0315	31,77	240	2,215	—0,035	— 1,15
	75	0,0437	22,85	391,7	1,702	—0,036	— 1,58
	100	0,0549	18,38	233	1,172	—0,054	— 1,94
	125	0,0637	15,71	414	1,105	—0,035	— 2,17
	140	0,0687	14,56	420	1,02	—0,033	— 2,26
	150	0,0718	13,92	405	0,9	—0,032	— 2,32
	155,5(sat)	0,0734(C)	13,61			extrap.	— 2,36(q_c)
	0	0	∞	(à 17°) 500	(à 17°) 3,496	(à 17°) —0,104	(à 17°) —4,21 (à 14°) —4,24(q_0)
	20	0,0118	84,97	222	3,095	—0,219	—4,36 —4,28
$\text{SO}^4\text{Ni}.7\text{H}^2\text{O}$ à 14° et 17°	40	0,0217	45,99	200	2,96	—0,26	—4,38 —4,30
	50	0,0262	38,19	214	2,422	—0,214	—4,46 —4,31
	60	0,0303	32,99	230	1,298	—0,109	—4,52 —4,34
	70	0,0341	29,28	200	2,09	—0,204	—4,54 —4,39
	80	0,0377	26,94	220	0,9	—0,083	—4,56 —4,42
	82,2	0,0385	25,97				—4,43
	(sat) 14°					extrap.	(q_c)
	90	0,0411	24,33				—4,59 (à 14°)
	(sat) 17°						(q_c)

Remarques. — Aux températures de mes expériences, les chaleurs différentielles de dissolution des sels suivants : $\text{CO}^3\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$, $\text{Cl}^2\text{Ba}.2\text{H}^2\text{O}$, $\text{PO}^4\text{HNa}^2.12\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Cu}.5\text{H}^2\text{O}$, $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2.5\text{H}^2\text{O}$ sont négatives et augmentent avec la concentration. On a : $q_c > q_0$. Ces chaleurs sont encore négatives, mais elles diminuent quand la concentration s'élève pour $\text{SO}^4\text{Mg}.7\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Zn}.7\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Ni}7\text{H}^2\text{O}$. Pour ces hydrates, $q_c < q_0$. Dans le cas des sels ci-après : $\text{Cl}^2\text{Mn}.4\text{H}^2\text{O}$ (SO^4) $^3\text{Al}^2.18\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Mn}.5\text{H}^2\text{O}$, q_0 est positif ;

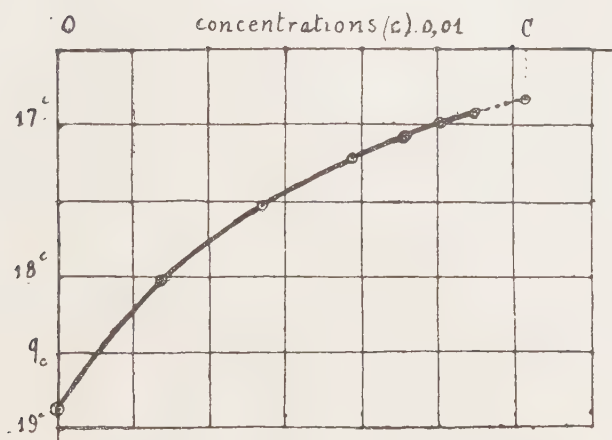


FIG. 13.

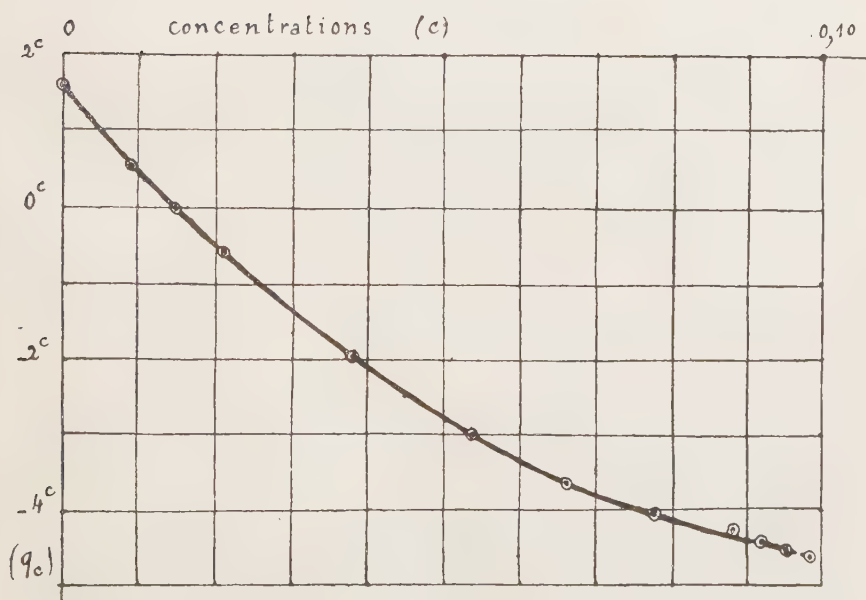


FIG. 14.

or la solubilité de ces hydrates croît avec la température, par suite q_c doit être négatif. La chaleur différentielle de dissolution de ces sels diminue quand la concentration croît et s'annule pour une valeur convenable de cette dernière. Il y a un point mort de dissolution, correspondant à $c = 0,0208$ pour $\text{Cl}^2\text{Mn}.4\text{H}_2\text{O}$ à 12° ; à $c = 0,0022$ pour $\text{SO}^4\text{Mn}.5\text{H}_2\text{O}$ à 17° ; et à $c = 0,0173$ pour $(\text{SO}^4)^3\text{Al}^2.18\text{H}_2\text{O}$ à 17° . Un résultat analogue a été signalé par Reicher et Van Deventer [48] pour le chlorure cuivrique $\text{CuCl}^2.2\text{H}_2\text{O}$ à 18° .

Les graphiques $q_c = f(c)$ ont, pour les hydrates étudiés, l'allure représentée par les figures 13 ($\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}_2\text{O}$) et 14 ($\text{Cl}^2\text{Mn}.4\text{H}_2\text{O}$).

b) *Méthodes indirectes.*

Ces méthodes dérivent des relations 16, 22, 23 et 62 existant entre la chaleur de dissolution limite et certaines grandeurs thermiques de dissolution, dilution et cristallisation.

α. *Méthode de dilution et addition.*

Elle a été employée par Colson [49] pour mesurer la chaleur limite du carbonate de soude décahydraté à 18° , et par Mondais-Monval [50] pour les sels suivants : ClK , NO^3Na , ClNH^4 , NO^3NH^4 , NO^3K et SO^4K^2 , au voisinage de la même température.

PRINCIPE. — Cette méthode repose sur l'application aux solutions saturées de la formule 16 :

$$q_c = q_0 - L_c - a_c$$

Le calcul de q_c , à une température donnée, nécessite trois mesures calorimétriques :

- 1^o la mesure de la chaleur de dissolution initiale q_0 ;
- 2^o celle de la chaleur de dilution intégrale L_c de la solution saturée. En réalité, on détermine $L_c^{c'}$, chaleur intermédiaire de dilution depuis la saturation C jusqu'à la très faible concentration c' obtenue dans la mesure de q_0 ; c' étant voisin de zéro, une dilution ultérieure de la solution n'entraînerait

pas d'effet thermique appréciable. On a, par suite très sensiblement :

$$\zeta_C^{sc'} = L_C$$

3° la mesure de la chaleur d'addition a_C de la solution saturée. J'ai utilisé cette méthode à la température ordinaire, pour tous les sels étudiés ; pour certains d'entre eux, je l'ai en outre employée au voisinage de zéro degré, ou bien vers 32° et 53°.

Mesure de q_0 . — Les valeurs de q_0 trouvées à la température ordinaire sont indiquées dans les tableaux de résultats relatifs aux chaleurs de dissolution (méthode directe). Dans

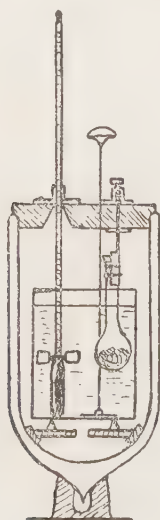


FIG. 15.

les mesures effectuées à basse température, ou à température élevée, j'ai utilisé un Dewar muni d'un calorimètre en laiton doré (Voir généralités sur les mesures calorimétriques). Le sel est placé dans un tube-ampoule fixé au couvercle du Dewar (fig. 15). L'agitation du liquide est réalisée avec le thermomètre portant au bas de sa tige de petites ailettes en nickel. Le thermomètre actionné à la main est alternativement animé des deux mouvements suivants : 1° un mouvement de rotation autour de son axe pendant lequel le moulinet agite le

liquide ; 2° un mouvement transversal durant lequel l'extrémité du réservoir rase le fond du calorimètre afin d'activer la dissolution du sel. Le thermomètre traverse le couvercle du Dewar grâce à un orifice conique évasé vers le bas. Sur les bords supérieurs de cet orifice est fixée une petite couronne élastique en caoutchouc portant en son milieu un petit tube de caoutchouc dans lequel passe exactement la tige du thermomètre. Ce dispositif permet le déplacement latéral du thermomètre en évitant les pertes de chaleur par l'orifice du couvercle. Dans les expériences réalisées à température élevée, j'avais la précaution de verser quelques gouttes d'huile de vaseline sur le liquide calorimétrique ; ce dernier se recouvre d'une très mince pellicule d'huile qui empêche l'évaporation et supprime ainsi les pertes de chaleur correspondantes.

L'ensemble des résultats obtenus est indiqué plus loin.

Mesure de L_C : TRAVAUX ANTÉRIEURS SUR LES CHALEURS DE DILUTION. — Les 1^{res} mesures sur les chaleurs de dilution ont été effectuées à partir de solutions d'acides ou d'hydroxydes minéraux (travaux de Berthelot [51], Favre et Silbermann [52], Person [53], Graham [54], Pfaundler [55], Thomsen [56]). Thomsen a également déterminé, à 20°, les chaleurs de dilution de quelques solutions salines. Dans ses expériences, il part d'une solution concentrée, renfermant par exemple, une molg de sel dans 25 ou 50 molgs d'eau, qu'il dilue successivement jusqu'à 75, 100, 200 molgs d'eau, en évaluant la chaleur dégagée. D'autres recherches ont été faites, par la suite, par van Deventer et van de Stadt [57], von Stackelberg [58], Monnet [59]. Ce dernier opère avec des solutions très concentrées et souvent même fortement saturées d'acétate de sodium qu'il dilue dans un grand excès d'eau. Des travaux plus récents ont été effectués par Rümelin [60], Pratt [61], Richards [62] qui ont utilisé des calorimètres spéciaux. La mesure des chaleurs de dilution des solutions étendues a été, pendant ces dernières années, l'objet de nombreuses recherches, dans le but de vérifier les prévisions dérivant de la théorie de Debye et Hückel [63] sur la

dissociation électrolytique. D'après cette théorie, l'effet thermique de dilution d'une solution très étendue doit être positif. Or cet effet thermique étant très faible, la variation de température observée est extrêmement petite et la mesure devient fort délicate. Toute une technique nouvelle sur la mesure des faibles échauffements a été développée par Lange [64] et ses collaborateurs. Ils ont utilisé un calorimètre adiabatique avec lequel on peut évaluer une différence de température de l'ordre de 10^{-5} degré, grâce à une pile thermoélectrique très sensible. Lange et ses élèves ont pu constater que, pour de très faibles concentrations, la chaleur de dilution est positive, qu'elle croît avec la concentration, mais de moins en moins vite, souvent elle passe par un maximum, décroît et devient négative.

PRINCIPE DE LA MESURE DE L_c . — L'opération revient à diluer, au calorimètre, une faible masse de solution saturée, avec un très grand excès d'eau, de manière à obtenir la même concentration que dans la mesure de la chaleur initiale. La chaleur mise en jeu dans la dilution est ensuite rapportée à la masse de solution saturée renfermant la molg d'hydrate.

MODE OPÉRATOIRE : 1. *Expériences à la température ordinaire.* — La grande masse d'eau de dilution employée est versée dans le calorimètre de Berthelot ; on lui ajoute au moment des mesures, une petite quantité de solution saturée. Pour n'avoir pas à tenir compte, dans les calculs calorimétriques, de la chaleur spécifique et de la température initiale de la solution à diluer, il faut que les deux liquides à mélanger soient en équilibre de température, dès le début de l'expérience calorimétrique. Dans un essai préliminaire, effectué au début de ces recherches, j'ai immergé en partie, dans le calorimètre, un tube-ampoule contenant une solution très concentrée d'hyposulfite de soude. La différence des températures des deux liquides qui était tout d'abord d'environ 3° , atteint à peine $\frac{1}{10^3}$ de degré au bout de deux heures. Une immersion de deux à trois heures suffit donc en général, pour obtenir

l'identité de température des deux liquides. Dans mes expériences, la solution saturée est introduite avec une pipette à pointe très effilée, dans une ampoule de verre mince, à col étroit, que j'ai pesée au préalable. Le volume de cette ampoule est voisin de 50 cm^3 et le poids du verre ne dépasse pas 4 ou 5^g environ. L'ampoule remplie est scellée au chalumeau, puis posée sur un valet de papier ; après refroidissement, elle est pesée de nouveau, ce qui donne par différence la masse de solution à diluer ; cette masse est de l'ordre de 50^g environ. L'ampoule est ensuite portée dans la salle d'expériences, quelques jours avant les mesures. Pour préparer l'expérience calorimétrique, on verse dans le calorimètre la masse d'eau nécessaire pour atteindre le degré de dilution désiré (300^g à 500^g environ). L'ampoule est totalement immergée dans ce liquide, où l'on plonge également le thermomètre et l'écraseur. Après une immersion de six heures, au moins, on commence les mesures en agitant le liquide durant toute l'expérience. Pendant la période initiale, la vitesse du refroidissement est inférieure à $\frac{3}{10^3}$ de degré ; on brise l'ampoule avec l'écraseur et la dilution dure à peine quelques secondes. La période principale est très courte et la correction du refroidissement très faible.

2. *Expériences aux autres températures.* — On emploie le dispositif décrit, en pareil cas, pour la mesure de q_0 (fig. 16). La masse de solution saturée versée dans l'ampoule est voisine de 20^g ou 25^g ; celle de l'eau de dilution est d'environ 200^g. Dans les mesures au voisinage de zéro degré, les ampoules pleines sont d'abord refroidies, pendant quelques heures dans un mélange de glace et d'eau, puis essuyées et immergées dans l'eau froide du calorimètre, trois heures au moins avant les mesures. Quand on opère vers 32° ou 53°, il faut conserver au voisinage de ces températures, et jusqu'au moment de l'expérience, les ampoules contenant la solution saturée, afin d'éviter toute cristallisation du sel par refroidissement. A cet effet, les ampoules étaient immergées dans l'eau thermostatique, ou bien plongées dans une jaquette thermostatique portée à la température désirée. Trois heures

avant les mesures, les ampoules chaudes étaient introduites dans l'eau calorimétrique, sur laquelle on a versé quelques gouttes d'huile de vaseline pour empêcher toute évaporation.

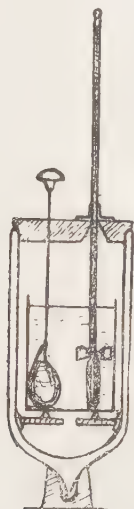


FIG. 16.

CALCUL de L_C . Soient : M la masse moléculaire de l'hydrate, m la masse de cet hydrate et m_1 celle de l'eau totale contenues dans la solution à diluer. M_1 la masse de l'eau de dilution, m_2 la valeur en eau du calorimètre et des accessoires (thermomètre, écraseur, ampoule) ; θ_1 et θ_2 les températures initiale et finale du calorimètre. La capacité calorifique Γ de la solution diluée obtenue est d'après la règle de Thomsen : $\Gamma = M_1 + m_1$ calories. On a la relation :

$$L_C = \frac{M}{10^3 m} (M_1 + m_1 + m_2) (\theta_2 - \theta_1) \text{ cal. Kg.} \quad (50)$$

EXEMPLE

Chaleur de dilution intégrale d'une solution saturée de carbonate de soude vers 12°.

Concentration initiale : $\pi = 49 \%$; $C = 0,0236$; $H = 42,43$.

Concentration finale : $\pi' = 4 \%$; $c' = 0,000245$; $h' = 407,2$.

Poids de solution employée : 55^g466, renfermant 18^g24 d'hydrate ; masse de l'eau de dilution à 4 % : 418^g8 ; valeur

en eau du calorimètre : 8°552, du thermomètre 1°450, de l'écraseur 0°374, de l'ampoule 1°448. Capacité calorifique de la solution finale (eau totale) = 467^{cal}5.

MARCHE DE LA TEMPÉRATURE (fig. 17).

Temps	T _{os}	Temps	T _{os}	Temps	T _{os}
0.....	12°360	8.....	12°350	16.....	12°117
1.....	12°359	9.....	12°348	17.....	»
2.....	12°357	10 (écrasem.)	12°347	18.....	»
3.....	12°356	11.....	12°116	19.....	»
4.....	12°355	12.....	»	20.....	12°118
5.....	12°354	13.....	»	21.....	»
6.....	12°353	14.....	»	22.....	»
7.....	12°351	15.....	»	23.....	»

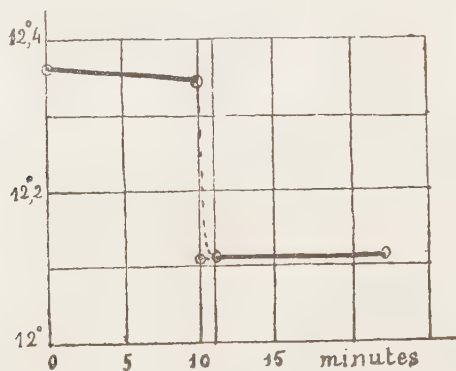


FIG. 17.

CORRECTION DE TEMPÉRATURE. — 1. *Méthode de Regnault-Pfaundler* :

période initiale (10 minutes) ; $tm = 12°353$; $\alpha = -0,0013$;

période finale (10 minutes) ; $\mathfrak{E}m = 12°117$; $\beta = 0,0002$.

Durée de la période principale : 1 minute.

Constante du refroidissement : $K = -0,0055$.

Correction : $-0,0013 - 0,0055 (12,331 - 12,353) = -0°0007 \neq -0°001$.

2. *Méthode rapide*. — Correction : $\frac{\alpha + \beta}{2} = -0,00055 \neq -0°001$.

Température corrigée : $12°117$; $\Delta t = -0°230$.

CALCULS CALORIMÉTRIQUES. — Chaleur mise en jeu :

$$- (467,5 + 11,824) \times 0,230 - 110^{\text{cal}} 24.$$

$$L_c = - \frac{110,24 \times 286}{18,24 \times 10^3} = - 1^{\text{cal}} \text{kg} 73.$$

Une 2^e mesure ayant donné $- 1^{\text{cal}} 75$ par excès, la valeur moyenne des résultats est $L_c = - 1^{\text{cal}} 74$.

PRÉCISION DES MESURES. — Le phénomène de dilution étant immédiat, l'erreur absolue dans la mesure de Δt est très faible. La valeur absolue de Δt est comprise, pour les sels étudiés, entre 1^o74 et 0^o01. Pour le chlorure manganoux, et l'hyposulfite de soude, cette valeur est supérieure à 0^o6, la précision sur Δt dépasse par suite $\frac{1}{150}$. Pour le sulfate manganoux et le carbonate de soude, Δt étant supérieur en valeur absolue à 0^o1, l'erreur relative sur Δt est inférieure à $\frac{4}{100}$. Pour les autres sels, la précision obtenue est moindre. Faisons un calcul d'erreur dans le cas du carbonate de soude à 12^o, étudié dans l'exemple ci-dessus, où $\Delta t = - 0^{\circ} 230$. On a :

$$L_c = \frac{1}{10^3} (M_1 + m_1 + m_2) (\theta_2 - \theta_1) \frac{M}{m}.$$

Prenons les différentielles logarithmiques des deux membres de cette équation. Il vient :

$$\frac{dL_c}{L_c} = \frac{dM_1 + dm_1 + dm_2}{M_1 + m_1 + m_2} + \frac{d\theta_2 - d\theta_1}{\theta_2 - \theta_1} + \frac{dM}{M} - \frac{dm}{m}$$

1^o Erreur sur les capacités calorifiques $(M_1 + m_1 + m_2)$.

a) CAPACITÉ CALORIFIQUE DE LA SOLUTION FINALE : $M_1 + m_1$. Elle est calculée d'après la règle de Thomsen. La masse M_1 de l'eau calorimétrique est 418^g8 à moins de 0^g1 près ; $dM_1 < 0,1$. La masse m_1 de l'eau totale contenue dans la solution à diluer est 48^g7 ; prenons $dm_1 < 0^{\text{g}} 05$. D'autre part, la règle de Thomsen donne la capacité calorifique de la solution

à moins de 1^{cal} près. L'erreur absolue sur $M_1 + m_1$ est inférieure à $1^{\text{cal}}15$.

b) CALORIMÈTRE ET ACCESSOIRES. — Leur valeur en eau est : $m_2 = 10^{\text{cal}}824$; prenons $dm_2 < 0^{\circ}2$.

L'erreur relative sur la capacité calorifique totale $M_1 + m_1 + m_2$ est inférieure à 0,0028.

2° *Erreur sur les températures.* $\Delta t = \theta_2 - \theta_1 = - 0^{\circ}230$. L'erreur absolue sur Δt est inférieure à $0^{\circ}004$; l'erreur relative correspondante est plus petite que 0,0174.

3° *Erreur sur la masse moléculaire M du corps dissous.* $M = 286$; $dM < 0,1$.

D'où :

$$\frac{dM}{M} < 0,0004.$$

4° *Erreur sur la masse d'hydrate contenue dans la solution ;* $m = 18^{\text{g}}24$; en prenant $dm < 0^{\text{g}}05$, on a : $\frac{dm}{m} < 0,0028$.

Par suite :

$$\frac{dL_c}{L_c} < 0,0236.$$

La limite supérieure de l'erreur relative est donc inférieure à $\frac{24}{1.000}$.

Mesure de a_c : PRINCIPE. — L'expérience consiste à diluer, au calorimètre, un grand excès de la solution saturée par addition d'une faible masse d'eau. On rapporte ensuite l'effet thermique produit à la quantité d'eau qu'il faut ajouter à la molg d'hydrate pour avoir une solution saturée.

MODE OPÉRATOIRE. — La technique expérimentale est identique à celle qui a été décrite pour la mesure de L_c . Le liquide en grand excès, c'est-à-dire, dans le cas actuel, la solution saturée, est versé dans le calorimètre, et l'eau de dilution est introduite dans une ampoule de verre, lestée avec du plomb. Dans les expériences effectuées à la température ordi-

naire, dans un vase calorimétrique de 600 cm³, j'employais environ 400g-500g de solution saturée et 40g-50g d'eau de dilution. Aux autres températures, la capacité du calorimètre utilisé étant d'environ 260 cm³, ces proportions étaient réduites de moitié.

CALCUL DE a_c . — Appelons M_1 la masse de la solution saturée employée, m_1 celle de l'eau de dilution, μ la valeur en eau du calorimètre et des accessoires (thermomètre, écraseur, ampoule, lest en plomb). Désignons par γ la chaleur spécifique de la solution finale et par Δt la variation de température. On peut écrire :

$$a_c = [(M_1 + m_1) \gamma + \mu] \Delta t. \frac{18 (H - s)}{10^3 m_1} \text{ cal-kg}(51)$$

EXEMPLE

Chaleur d'addition d'une solution saturée de sulfate de nickel ($\text{SO}_4\text{Ni} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ α) à 52°-53°. — Poids de solution saturée contenant 138g7 d'hexahydrate pour 100g d'eau libre ou de concentrations ($C = 0,0605$; $H = 16,52$) : 175g. Poids de l'eau de dilution : 16g753 ; concentration finale $\pi' = 113 \%$; chaleur spécifique de la solution finale : 0°715 ; capacité calorifique du mélange final : 137^{cal}1 ; valeur en eau du calorimètre : 5^{cal}9, de l'écraseur 0°867 ; de l'ampoule : 0^{cal}6, de l'huile de vaseline : 0°10, du Roberteau 2°161, du lest en plomb 0^{cal}723.

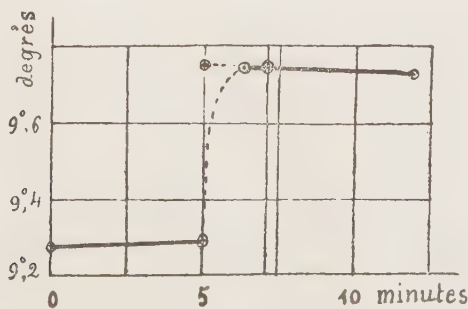


FIG. 18.

MARCHE DE LA TEMPÉRATURE (fig. 18). — Le zéro du Roberteau correspond à 43° :

Temps	T _{os}	Temps	T _{os}	Temps	T _{os}
0.....	9°280	5 (écrasem.)	9°297	10.....	9°741
1.....	9°283	6.....	9°740	11.....	9°739
2.....	9°286	7.....	9°744	12.....	9°738
3.....	9°290	8.....	9°743	13.....	9°737
4.....	9°293	9.....	9°742	14.....	9°736

CORRECTION DE TEMPÉRATURE. — *Période initiale* (5 minutes) : $t_m = 9°288$; $\alpha = 0°0038$.

Période finale (5 minutes) : $T_m = 9°741$; $\beta = - 0°001$.

Durée de la période principale : 2 minutes.

Constante du refroidissement : $K = - 0,0095$; Correction = $0°0002$ (négligeable) : $\Delta t = 0°447$.

La correction de la colonne émergente entraîne une augmentation de $0°002$ sur la valeur trouvée pour Δt . D'où :

$$\Delta_1 t = 0°449.$$

CALCULS CALORIMÉTRIQUES. — Chaleur dégagée : $147°45 \times 0,449 = 66^{\text{calg}2}$.

$$a_c = \frac{66,2 \times 10,52 \times 18}{16,753 \times 10^3} = 0^{\text{cal-kg}74}.$$

Une 2^e mesure a donné : $0°73$. Moyenne $0^{\text{cal}735}$.

PRÉCISION DES MESURES. — La variation de température obtenue dans la mesure de a_c dépasse 2° pour le chlorure manganeux à 11°-12° et à 20°, et pour le sulfate manganeux à 9° et 17°. Dans la majeure partie des autres expériences, elle est supérieure, en valeur absolue à 0°1 ; dans quelques mesures, elle varie entre 0°1 et 0°01. La précision des résultats est par suite du même ordre de grandeur que dans le cas des chaleurs de dilution intégrales.

Résultats obtenus [65]. — Les valeurs de q_0 , L_c et a_c trouvées, sont indiquées dans le tableau suivant, ainsi que les chaleurs de dissolution totales et les chaleurs de dissolution limites calculées d'après les formules :

$$Q_c = q_0 - L_c ; q_c = q_0 - L_c - a_c.$$

Sels étudiés	Tos	Concentrations finales (mesures de q_o et L_c)			q_o	L_c	a_c	Q_c calc.	q_c calc.
		π'	c'	h'					
	o				c	c	c	c	c
$CO^3Na^2 \cdot 10H^2O$	1	2,1	0,0013	766,6	—16,20	—1,47	—0,97	—14,73	—13,76
	11-12	4	0,0024	407,2	—16,14	—1,74	—0,88	—14,40	—13,52
	19	3,2	0,0019	506,5	—16,15	—2,14	—0,63	—14,01	—13,38
$SO^4Na^2 \cdot 10H^2O$	1	3	9 0016	606,67	—18,84	—0,93	—0,87	—17,91	—17,03
	11-12	2,8	0,0015	648,9	—18,82	—1,065	—0,96	—17,76	—16,80
	19	2,5	0,0011	909,1	—18,76	—1,52	—0,56	—17,24	—16,68
	31	3	0,0016	606,67	—18,56	—1,72	—0,25	—16,93	—16,59
SO^4Na^2 anhydre	33	3	0,0016	606,67	0,78	—1,72	—0,40	2,50	+ 2,90
$Cl^2Ba \cdot 2H^2O$	11-12	3,17	0,0023	430,3	— 5,20	— 0,28	—0,25	— 4,92	— 4,67
	19	3,02	0,0022	451,4	— 5,08	+0,10	—0,08	— 5,18	— 5,10
$SO^4Cu \cdot 5H^2O$	11-12	1,31	0,00094	1.063	— 2,75	— 0,17	—0,10	— 2,58	— 2,48
	19	1,50	0,00107	929	— 2,59	— 0,26	0,17	— 2,85	— 3,02
$PO^4HNa^2 \cdot 12H^2O$	11-12	3,6	0,0018	564,5	—22,80	— 0,56	—0,45	—22,24	—21,79
	19	2,9	0,0014	696	—22,71	— 0,74	—0,69	—21,97	—21,28
$SO^4Mg \cdot 7H^2O$	11-12	1,2	0,0009	1.110,5	— 3,81	0,12	0,24	— 3,93	— 4,17
	19	1,4	0,0010	984,3	— 3,87	0,60	0,38	— 4,47	— 4,81
$Cl^2Mn \cdot 4H^2O$	11-12	1,55	0,0014	714,3	1,54	4,29	1,80	— 2,75	— 4,55
	20	1,7	0,0015	650,7	1,87	4,96	1,82	— 3,09	— 4,91
$S^2O^3Na^2 \cdot 5H^2O$	11-12	1,24	0,0009	1.116	—11,56	—3,31	—0,72	— 8,25	— 7,53
	20	1,8	0,0013	770,4	—11,49	—2,76	—0,20	— 8,73	— 8,53
	27	1,5	0,0011	923,5	—11,30	—1,20	+0,19	—10,10	— 9,91
$SO^4Mn \cdot 5H^2O$	9	1,2	0,0009	1.120	— 0,26	1,13	1,11	— 1,39	— 2,50
	17	1,05	0,0008	1.280	0,07	1,39	1,04	— 1,32	— 2,36
$SO^4Mn \cdot 7H^2O$	9	1,3	0,00084	1.190	— 3,47	1,12	0,88	— 4,59	— 5,47
$SO^4Zn \cdot 7H^2O$	14	1,5	0,0009	1.070	— 4,06	0,17	0,41	— 4,23	— 4,64
	17	1,024	0,0006	1.564	— 4,05	0,60	0,62	— 4,65	— 5,27
$(SO^4)^3Al^2 \cdot 18H^2O$	17	1,5	0,0004	2.485	8,32	4,49	4,03	— 3,83	— 0,20
$SO^4Ni \cdot 7H^2O$	2	1,1	0,0007	1.425	— 4,28	—0,56	—0,15	— 3,72	— 3,57
	14	1,4	0,0009	1.121	— 4,24	0,04	0,15	— 4,28	— 4,43
	17	0,7	0,00044	2.234	— 4,21	0,20	0,21	— 4,41	— 4,62
	31	0,9	0,0006	1.739	— 4,17	0,67	0,55	— 4,84	— 5,39
$SO^4Ni \cdot 6H^2O \alpha$	32	1,05	0,0007	1.396	— 2,69	0,66	0,58	— 3,35	— 3,93
	52	1,14	0,0008	1.286	— 1,70	1,54	0,73	— 3,24	— 3,87
$SO^4Ni \cdot 6H^2O \beta$	54	1,23	0,00084	1.192	0,78	1,54	0,73	— 0,76	— 1,49

Remarque. — Les valeurs de q_0 indiquées ci-dessus sont en bon accord avec les résultats trouvés par différents auteurs ; les légers écarts observés pour certains hydrates proviennent de l'inégalité des températures et du degré de dilution finale des solutions.

PRÉCISION OBTENUE DANS LA DÉTERMINATION DE q_C . — Les variations de température observées dans les mesures de L_C et de a_C relatives à une même solution saturée, sont grossièrement du même ordre de grandeur, ainsi que les valeurs absolues de ces deux effets thermiques.

En général, la valeur absolue de q_0 est très supérieure à celles de L_C et a_C . Ces deux dernières grandeurs sont affectées d'une erreur relative qui peut être assez élevée ; cela n'entraîne cependant qu'une faible imprécision dans la valeur calculée de la chaleur limite. Il en est de même lorsque la précision obtenue dans la mesure de q_0 est bien plus faible que celle que l'on a en déterminant L_C et a_C . La valeur absolue de q_0 est alors bien inférieure à celles de L_C et a_C (cas du chlorure et du sulfate manganéux).

Considérons un des exemples où l'approximation dans le calcul de q_C est des plus médiocres. Pour le sulfate de cuivre ($\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), à 12° , j'ai trouvé : $q_0 = -2^{\text{cal}}75$ à 3 % près ; $L_C = 0^{\text{cal}}17$ à $\frac{1}{6}$ près ; $a_C = -0^{\text{cal}}10$ à $\frac{1}{7}$ près ; d'où q_C calc = $-2^{\text{cal}}48$. En admettant que les erreurs absolues sur q_0 , L_C et a_C soient de même sens, l'erreur absolue totale sera $\pm 0^{\text{cal}}12$ et la précision dans le calcul de q_C est de l'ordre de 5 %.

Lorsque la précision trouvée dans les mesures de q_0 , L_C et a_C est satisfaisante, auquel cas les valeurs absolues de ces 3 grandeurs sont élevées, l'erreur relative sur la valeur de q_C calculée est faible, à moins que cette chaleur limite ne soit très petite, comme dans le cas du sulfate d'aluminium à 17° . En définitive, dans deux ou trois cas défavorables (cas du sulfate de cuivre à 12° , des sulfates de nickel à 32° et 53°), q_C est obtenue avec une approximation de 5-6 % ; pour quelques hydrates, cette chaleur limite est trouvée à 2 % près ;

mais le plus souvent la précision obtenue est de l'ordre de 1 % environ.

β. — **Méthode des dilutions intégrales** [66].

PRINCIPE. — Cette méthode repose sur l'application, aux solutions saturées, de la formule (22) ou (22 bis). On a, dans ce cas :

$$q_c = q_o - L_c - C (1 - sC) \frac{dL_c}{dC}$$

ou
$$q_c = q_o - L_c + (H - s) \frac{dL_c}{dh}$$

Au lieu de mesurer, comme dans le cas précédent, la chaleur d'addition a_c en solution saturée, on la calcule à partir de quelques mesures de L_c faites au voisinage de la saturation. La concentration finale, dans ces dilutions, est la même que celle que l'on obtient dans la mesure de q_o . L'application de cette méthode nécessite donc une mesure de q_o et trois ou quatre mesures de chaleurs intégrales de dilution L_c : l'une pour la saturation C et les autres pour des concentrations voisines de C . On peut ainsi calculer le 3^e terme du second membre des équations ci-dessus, qui est égal à $-a_c$.

Dans mes expériences, j'ai mesuré L_c pour les diverses concentrations étudiées dans la mesure de la chaleur limite par la méthode directe ; j'en ai déduit les valeurs correspondantes de Q_o , l_c et a_c . Ces mesures ont été effectuées à la température ordinaire, suivant la technique décrite pour la détermination de L_c . Dans le cas des sels très solubles, la dilution a été faite en deux étapes : les solutions ont été diluées jusqu'à la concentration c_1 ce qui dégage $\mathcal{L}_c^{c_1}$ cal., puis la solution de concentration c_1 a été diluée jusqu'à la très faible concentration c' , la chaleur mise en jeu est $\mathcal{L}_{c_1}^{c'}$. La chaleur de dilution intégrale est :

$$L_c = \mathcal{L}_c^{c_1} + \mathcal{L}_{c_1}^{c'}$$

(Cas du chlorure manganéux, de l'hyposulfite de soude, du sulfate manganéux, des sulfates de zinc et d'aluminium).

Résultats [67]. — Le tableau suivant donne l'ensemble des résultats trouvés.

Sels étudiés et températures	Concentrations initiales			Concentrations finales	L _c mes.	Q _c calc.	I _c calc.	a _c calc.
	π	c	h					
CO ³ Na ² . 10H ² O à 11°-12° (q ₀ = —16c14)	56 (sursat.)	0,0261	38,69	π' = 4%	c	c	c	c
	49 (sat.)	0,0236(C)	42,43		—1,85	—14,40(Q _C)	—0,0278	—0,79
	45	0,0221	45,31		—1,74(L _C)	—14,48	—0,266	—0,86(a _C)
	40	0,0201	49,72		—1,66	—14,61	—0,0257	—0,90
	35	0,01805	55,40		—1,53	—14,72	—0,0244	—0,97
	30	0,0159	62,96	h' = 407,2	—1,42	—14,91	—0,023	—1,04
	25	0,0136	73,56		—1,23	—15,08		
	20	0,0112	89,44		—1,06	—15,34		
					—0,8			
					—1,25		—0,0185	—1,10
SO ⁴ Na ² . 10H ² O à 11°-12° (q ₀ = —18c82)	30 (sursat.)	0,0144	69,67	π' = 2,8	—1,065(L _C)	—17,76(Q _C)	—0,0133	—0,96(a _C)
	25 (sat.)	0,01226(C)	81,56		—0,94	—17,88	—0,0106	—0,86
	22	0,01095	91,31		—0,85	—17,97	—0,0089	—0,80
	20	0,01005	99,44		—0,77	—18,05	—0,0077	—0,73
	18	0,0914	109,44	h' = 648,9	—0,65	—18,17		
	15	0,0077	129,26		—0,40	—18,42		
	10	0,0053	188,89					
					—1,52(L _C)	—17,23(Q _C)	—0,016	—0,57(a _C)
	50 (sat.)	0,0218(C)	45,79		—1,47	—17,28	—0,0147	
	45	0,0201	49,75	π' = 2,5	—1,39	—17,36	—0,0139	
SO ⁴ Na ² . 10H ² O à 19° (q ₀ = —18c76)	40	0,0183	54,72		—1,28	—17,47	—0,0131	
	35	0,0164	64,11		—1,16	—17,59	—0,0125	
	30	0,0144	69,67	c' = 0,0011 h' = 909,1	—1,00	—17,75	—0,0117	
	25	0,0123	81,56		—0,82	—17,93		
	20	0,0100	99,44		—0,53	—18,22		
	10	0,0053	188,89					
					—0,28(L _C)	—4,92(Q _C)	—0,00726	—0,24(a _C)
	41,5 (sat.)	0,0288(C)	34,70	π' = 3,17	—0,27	—4,93	—0,0068	—0,23
	40	0,0278	35,93		—0,24	—4,96	—0,0053	—0,21
	35	0,0245	40,78		—0,21	—4,99	—0,0041	—0,19
	30	0,0213	47,24	c' = 0,0023 h' = 430,3	—0,16	—5,04		
	25	0,0178	56,29		—0,12	—5,08		
Cl ² Ba. 2H ² O à 11°-12° (q ₀ = —5 cal 20)	20	0,0143	69,86		—0,10	—5,10		
	10	0,0073	137,72					

PO ⁴ HN ^a . 12H ² O à 11 ^o . 12 ^o (q ₀ = —22e80)	14 (sursat.)	0,0065	154,06	π' = 3,6%	—0,64	—22,24 (Q _C)	—0,0035	—0,51
	11,5 (sat.)	0,0054 (C)	184,95	c' = 0,0018	—0,56 (L _C)	—22,30	0,00258	—0,45 (a _C)
	10	0,0047	210,89	h' = 564,5	—0,50	—22,40	—0,00206	—0,40
	8	0,0038	260,61		—0,40			
S ² O ³ Na ² . 5H ² O à 11 ^o . 12 ^o (q ₀ = —11c56)	160 (sursat.)	0,0734	13,615		—3,38		—0,080	—0,71
	145,8 (sat.)	0,0692 (C)	14,45		—3,31 (L _C)	— 8,25 (Q _C)	—0,076	—0,72 (a _C)
	140	0,0674	14,845		—3,28	— 8,28	—0,074	—0,73
	135	0,0657	15,21	π' = 1,24%	—3,26	— 8,30	—0,072	»
	130	0,0644	15,60		—3,23	— 8,33	—0,070	—0,74
	120	0,0607	16,49	c' = 0,0009	—3,16	— 8,40	—0,066	—0,76
	100	0,0532	18,78		—3,01	— 8,55	—0,057	—0,79
	75	0,0428	23,38	h' = 1116	—2,73	— 8,83	—0,052	
	50	0,0307	32,57		—2,28	— 9,28		
	25	0,0166	60,13		—1,54	—10,02		
Cl ² Mn. 4H ² O à 11 ^o . 12 ^o (q ₀ = 1 cal. 54)	5	0,0036	280,69		—0,16	—11,40		
	185 (sursat.)	0,1006	9,94		4,34		6,305	1,81
	179,8 (sat.)	0,0989 (C)	10,41		4,29 (L _C)	— 2,75 (Q _C)	0,295	1,80 (a _C)
	170	0,0955	10,47		4,19	— 2,65	0,279	1,79
	160	0,0920	10,87		4,05	— 2,51	0,260	»
	150	0,0883	11,33	π' = 1,55%	3,93	— 2,39	0,243	1,78
	125	0,0781	12,80		3,61	— 2,07	0,204	»
	100	0,0667	14,99	c' = 0,0014	3,19	— 1,65	0,160	1,76
	75	0,0536	18,66		2,67	— 1,13	0,111	1,63
SO ⁴ Zn. 7H ² O à 17 ^o (q ₀ = —4e05)	50	0,0385	25,99	h' = 714,3	2,02	— 0,48	0,057	1,25
	25	0,0208	47,98		1,22	+ 0,32		
	17	0,0146	68,73		0,88	+ 0,66		
	10	0,0088	113,94		0,58	+ 0,96		
	5	0,0045	223,89		0,35			
	160 (surs.)	0,0591	15,91		0,62	— 4,65 (Q _C)	0,072	0,64
	156 (sat.)	0,0580 (C)	17,24		0,60 (L _C)	— 4,62	0,061	0,62 (a _C)
	150	0,0566	17,64		0,57	— 4,57	0,057	0,60
	140	0,0543	18,41	π' = 1,024%	0,52	— 4,53	0,052	0,59
SO ⁴ Zn. 7H ² O à 17 ^o (q ₀ = —4e05)	130	0,0518	19,28		0,48	— 4,47	0,047	0,57
	120	0,0492	20,31	c' = 0,0006	0,42	— 4,34	0,041	0,55
	100	0,0435	22,97		0,29	— 4,23	0,032	0,51
	75	0,0353	28,29	h' = 1564	0,18	— 4,15	0,012	
	50	0,0257	38,93		0,10			
	25	0,0141	70,20		0,05			
	10	0,006	166,67		0,02			

Sels étudiés et températures	Concentrations initiales			Concentrations finales	L_c mes.	Q_c calc.	I_c calc.	σ_c calc.
	π	c	h					
$SO^4Mn.5H^2O$ à 17^0 — ($q_0 = 0.07$)	155,5 (sat.)	0,0734 (C)	13,61		c 4,39 (L_c)	c — 1,32 (Q_c)	c 0,125	c 4,04 (a_c)
	150	0,0718	13,92		4,35	— 1,28	0,113	4,00
	140	0,0687	14,56	$\pi' = 1,05 \%$	4,27	— 1,21	0,100	0,96
	125	0,0637	15,71		4,16	— 1,09	0,085	0,91
	100	0,0549	18,38	$c' = 0,0008$	0,88	— 0,81	0,063	0,84
	75	0,0437	22,85		0,61	— 0,54	0,042	0,75
	50	0,0315	31,77	$h' = 1.280$	0,37	— 0,30	0,013	0,35
	25	0,0171	58,54		0,23	— 0,16		
	20	0,0139	71,93		0,17			
	10	0,0072	138,85		0,09			
	107 (surs.)	0,0190	52,58		4,60		0,118	4,08
	104 (sat.)	0,0187 (C)	53,58		4,32	+ 3,83 (Q_c)	0,1133	4,03 (a_c)
	100	0,0182	55,0	$\pi' = 1,5 \%$	4,01	4,00	0,104	3,85
$(SO^4)_3Al^2.18H^2O$ à 17^0 ($q_0 = 8 \text{ cal } 32$)	93	0,0173	57,78		3,89	4,31	0,093	3,72
	90	0,0169	59,11		3,81	4,43	0,088	3,61
	75	0,0148	67,33	$c' = 0,0004$	3,31	5,01	0,059	2,92
	60	0,0125	79,67		2,73	5,59	0,032	2,38
	40	0,00905	110,50	$h' = 2.485$	2,07	6,25		
	20	0,0049	203,0		1,32	7,00		
	10	0,0026	388		0,95			
	5	0,0013	758		0,75			
	90 (sat.)	0,0411 (C)	24,33		0,20 (L_c)	— 4,41 (L_c)	— 0,012	— 0,21 (a_c)
	82,2	0,0385	25,97		0,18	— 4,39	— 0,008	— 0,15
	80	0,0377	26,94	$\pi' = 0,7 \%$	0,17	— 4,38	— 0,0075	— 0,14
	70	0,0341	29,28		0,15	— 4,36	— 0,006	— 0,13
	60	0,0303	32,99	$c' = 0,00044$	0,11	— 4,32		
	50	0,0262	38,19		0,10	— 4,31		
	40	0,0217	45,99	$h' = 2.234$	0,08	— 4,29		
	20	0,0170	58,98		0,06	— 4,27		
	30	0,0118	84,97		0,04	— 4,25		
$SO^4Ni.7H^2O$ à 17^0 ($q_0 = -4.21$)	90 (sat.)	0,0411 (C)	24,33		0,20 (L_c)	— 4,41 (L_c)	— 0,012	— 0,21 (a_c)
	82,2	0,0385	25,97		0,18	— 4,39	— 0,008	— 0,15
	80	0,0377	26,94	$\pi' = 0,7 \%$	0,17	— 4,38	— 0,0075	— 0,14
	70	0,0341	29,28		0,15	— 4,36	— 0,006	— 0,13
	60	0,0303	32,99	$c' = 0,00044$	0,11	— 4,32		
	50	0,0262	38,19		0,10	— 4,31		
	40	0,0217	45,99	$h' = 2.234$	0,08	— 4,29		
	20	0,0170	58,98		0,06	— 4,27		
	30	0,0118	84,97		0,04	— 4,25		

PRÉCISION DES MESURES DE L_c . — Pour les solutions d'un même sel, la variation de température observée, Δt , diminue en valeur absolue quand la concentration c décroît. Dans le cas des solutions concentrées des sels très solubles, à l'exception du sulfate de nickel à 14° et 17° et du sulfate de magnésie à 12°, le Δt observé est de l'ordre de quelques dixièmes de degré ; il atteint même parfois plus de 1°. Dans ces conditions, les mesures de L_c sont satisfaisantes, et a_c est déterminé avec une bonne précision. Il n'en est plus de même pour les solutions étendues des sels précédents et pour les solutions des sels peu solubles. Cette méthode n'a pas été utilisée pour les solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de magnésie à 12°, le Δt trouvé pour la saturation étant à peine de quelques centièmes de degré.

GRAPHIQUES ET FORMULES EMPIRIQUES. — Pour les solutions étudiées, L_c diminue en valeur absolue quand c décroît

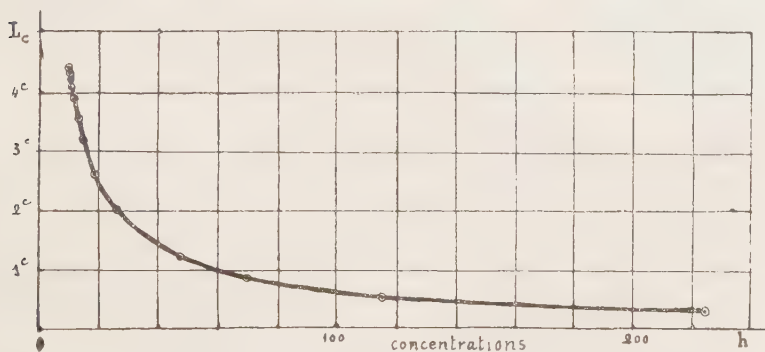


FIG. 19.

ou quand h augmente. Les courbes $L_c = f(h)$, traduisant les résultats ci-dessus, ont l'allure représentée par les deux graphiques ci-contre [fig. 19 (solutions de chlorure manganéux à 12°) et 20 (solutions de sulfate de soude à 12°)]. Dans le 1^{er} cas (fig. 19), L_c décroît d'abord rapidement en valeur absolue, à partir de la saturation, quand h augmente ; puis les variations deviennent de plus en plus lentes (chlorure manganéux, sulfate de zinc, sulfate d'aluminium). Pour d'au-

tres sels (fig. 20), les variations de L_c avec h , en solution concentrée, sont moins accentuées ; elles diminuent peu à peu à mesure que h croît. La courbe est plus tendue que la précédente (sulfate et carbonate de soude).

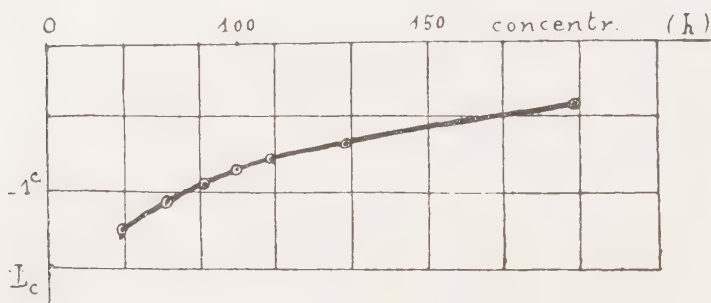


FIG. 20.

Les valeurs de L_c , pour les solutions d'un même sel, à une même température, peuvent être représentées en fonction de c ou de h , par une formule empirique, valable jusqu'au voisinage des faibles concentrations.

Carbonate de soude (11°-12°). — L_c est donné par la relation :

$$L_c = \frac{2,8 h - 415}{h + 128} \quad (52)$$

qui est vérifiée pour $h < 90$.

Sulfate de soude (11°-12°). — On a la formule :

$$L_c = \frac{-84}{h - 2,3} \quad (53)$$

pour $h < 188,9$.

(19°) L_c est donné par la relation :

$$L_c = \frac{-736 + 3,94 h}{320 + h} \quad (54)$$

pour $h < 100$.

Chlorure de baryum (11°-12°). — On trouve :

$$L_c = \frac{-10,7}{h + 3,7} \quad (55)$$

valable pour $h < 70$.

Phosphate disodique (11°-12°). Pour $h < 260$, on a :

$$L_c = \frac{-121}{h + 31,3} \quad (56)$$

Hyposulfite de soude (11°-12°). — Si $h < 32$, on obtient :

$$L_c = \frac{-209,7 + 1,06 h}{44,27 + h} \quad (57)$$

Sulfate de zinc (17°). — On trouve :

$$L_c = \frac{10,93 - 0,245 h}{h - 6,05} \quad (58)$$

avec : $h < 30$.

Chlorure manganeux (11°-12°). — J'ai trouvé, pour $h < 50$:

$$L_c = \frac{61,96 - 0,034 h}{4,25 + h} \quad (59)$$

Sulfate manganeux (17°). — Pour $h < 58$, on a :

$$L_c = \frac{26,85 - 0,461 h}{h + 1,19} \quad (60)$$

Sulfate d'aluminium (17°). — Si h est inférieur à 203, on a :

$$L_c = 0,75 + \frac{114}{h - 23} \quad (61)$$

VALEURS DE Q_c . — Les mesures de q_0 et L_c permettent de calculer la chaleur intégrale de dissolution, Q_c , pour les diverses concentrations étudiées, à l'aide de la formule (14) : $Q_c = q_0 - L_c$. Les résultats trouvés sont notés dans le tableau ci-dessus (page 78). Les valeurs de q_0 étant connues avec une bonne précision, ainsi que celles de L_c en solutions concentrées, les nombres trouvés pour Q_c sont généralement satisfaisants.

CALCUL DE l_c ET DE a_c . — Ces deux grandeurs thermiques peuvent être calculées, à partir des mesures de L_c , à l'aide des formules 18, 18 bis et 20, 20 bis :

$$l_c = - \frac{dL_c}{dh} ; \quad a_c = - (h - s) \frac{dL_c}{dh} .$$

On peut utiliser à cet effet l'une des deux méthodes suivantes :

a) *Méthode algébrique.* — On détermine l_c et a_c en partant des formules empiriques ci-dessus et des relations 18, 18 bis et 20, 20 bis.

Ainsi pour le sulfate de soude à 10°-11°, on trouve :

$$l_c = \frac{-84}{(h-2,3)^2} \quad \text{et} \quad a_c = \frac{-84(h-10)}{(h-2,3)^2} .$$

b) *Méthode graphique.* — On trace la courbe $L_c = f(c)$ ou $L_c = \varphi(h)$; et on détermine la pente de la courbe au point d'abscisse c ou h , ce qui permet de calculer l_c et a_c , à l'aide des formules 18, 18 bis et 20, 20 bis.

Exemple. — Soit à trouver l_c et a_c pour une solution saturée de chlorure manganéux à 11°-12°. La figure 21 représente le graphique $L_c = \varphi(h)$, pour les solutions de ce sel, très concentrées. Par le point M, pris sur Oh, et d'abscisse OM = $s = 4$, menons la parallèle Oy à l'axe des calories. Par le point A, correspondant à la saturation, et de coordonnées $L_c = 4^{\circ}29$, $H = 10, 11$, menons la tangente à la courbe. Elle coupe My en B, d'ordonnée 6,10. On a : $tgA = \frac{-\overline{DB}}{\overline{DA}} = \frac{-\overline{DB}}{H-s}$; Or $l_c = \frac{-dL_c}{dh} = \frac{\overline{DB}}{H-s} = -tgA$; l_c est positif. $a_c = - (H-s) \frac{dL_c}{dh} = \overline{DB}$; a_c est donc représentée par le segment positif $\overline{DB}$, de longueur égale à $6^{\circ}10 - 4^{\circ}29 = 1^{\circ}81$; la mesure directe de a_c a donné $1^{\circ}80$, résultat très voisin du précédent. On trouve $l_c = 0^{\circ}296$; la formule empirique $L_c = \varphi(h)$ donne $l_c = 0^{\circ}295$.

On opère de la même manière pour les autres concentrations. La courbe $L_c = \varphi(h)$, extrapolée jusqu'à la concentration s , coupe My en F ; le segment MF représente la chaleur théorique de dilution intégrale de la molg d'hydrate fondu.

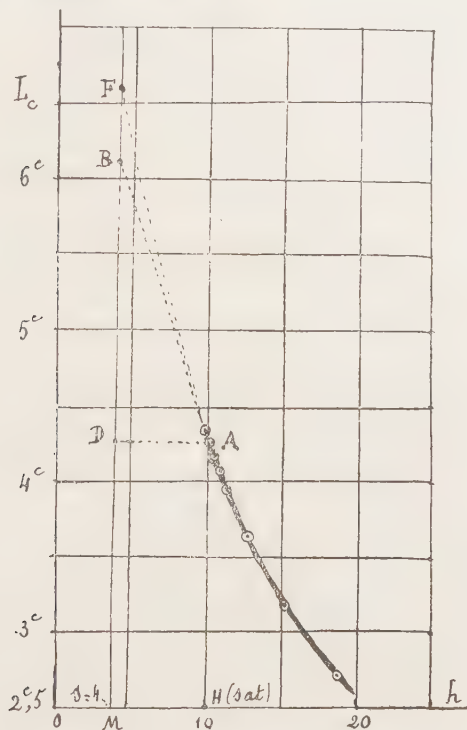


FIG. 21.

γ. Méthode des dissolutions intégrales.

PRINCIPE. — On calcule q_c en utilisant les formules (23 ou 23 bis) :

$$q_c = Q_c + C(1 - sC) \frac{dQ_c}{dc}$$

ou

$$q_c = Q_c - (H - s) \frac{dQ_c}{dh}$$

La mesure directe de Q_c en solution concentrée est impossible à réaliser par les méthodes calorimétriques ordinaires, à

cause de la lenteur du phénomène de dissolution ; en utilisant le microcalorimètre à compensation de M. Tian [68], M^{me} Bérenger-Calvet [68 bis] a déterminé directement les chaleurs de dissolution intégrales du nitrate de potassium pour diverses concentrations, vers 14°70. Q_c peut d'ailleurs être calculé, ainsi que je l'ai fait plus haut, à l'aide de la formule 14 : $Q_c = q_0 - L_c$. Le 2^e terme du second membre des équations 23 et 23 bis, qui représente $-a_c$, sera ensuite calculé à partir des valeurs de Q_c au voisinage de la saturation ; dans ces conditions, cette méthode se ramène à la précédente.

HISTORIQUE. — La méthode des chaleurs intégrales de dissolution a été utilisée par Bakhuis-Roozeboom [69] pour calculer les chaleurs limites de dissolution des hydrates du chlorure de calcium. Roozeboom obtient Q_c en partant des mesures de Thomsen donnant q_0 et L_c pour un petit nombre de concentrations. Traçant la courbe $Q_c = \varphi(h)$, il détermine la pente de cette dernière au point d'abscisse H (saturation), et obtient ainsi l'expression $(H - s) \frac{dQ_c}{dh}$. Dans le cas qu'il étudie, Q_c n'étant connu que pour quelques concentrations assez éloignées, le tracé de la courbe est quelque peu incertain et la valeur trouvée pour q_c manque de précision.

Reicher et van Deventer [70] ont aussi employé un procédé basé sur cette méthode, pour calculer la chaleur de dissolution limite de l'hydrate $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 18°.

APPLICATION : *Détermination graphique de la chaleur de dissolution limite de l'hyposulfite de soude à 11°-12° (Méthode de Roozeboom).* — Soit le graphique $Q_c = \varphi(h)$ (fig. 22) ; menons la parallèle Dy, d'abscisse $s = 5$, à l'axe des calories. Par le point A, correspondant à la saturation et de coordonnées $Q_c = -8^{\circ}25$, $H = 14,454$, menons la tangente à la courbe ; elle coupe Dy en un point B, d'ordonnée $\overline{DB} = -7^{\circ}55$. On a : $tgA = \frac{dQ_c}{dh} = - \frac{\overline{EB}}{H - s}$; $\overline{EB} = - (H - s) \frac{dQ_c}{dh}$ et $\overline{DB} = \overline{DE} + \overline{EB}$. Par suite, $\overline{DB} = Q_c - (H - s) \frac{dQ_c}{dh} = q_c$.

Le segment $\overline{DB}$ représente la chaleur de dissolution limite de l'hydrate. Par suite $q_c = -7^{\text{cal}}55$. La méthode directe a donné $-7^{\text{cal}}49$. En extrapolant le graphique jusqu'à la concentration $s = 5$, le segment $\overline{DF}$ ainsi obtenu représente la chaleur moléculaire de fusion de l'hydrate.

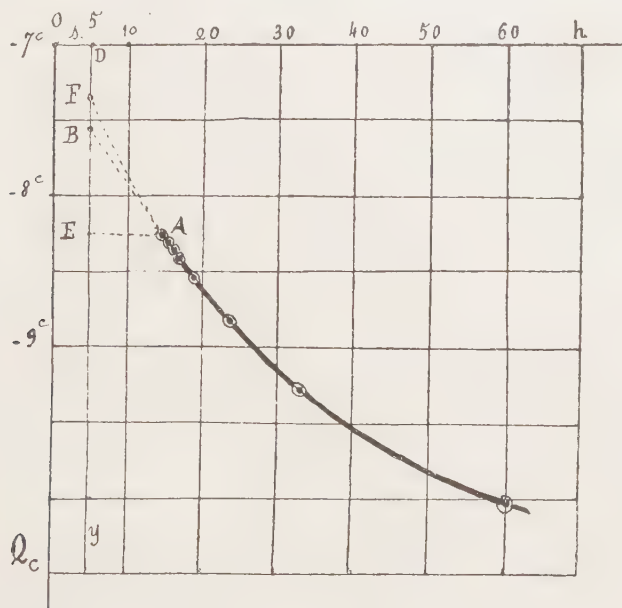


FIG. 22.

8) Méthode des dilutions progressives.

REMARQUE. — Considérons, à T^0 , une masse de solution saturée renfermant une molg d'hydrate. Ajoutons à ce liquide des quantités d'eau croissantes. L'addition de m molgs d'eau amène la concentration à la valeur $c = \frac{1}{H+m}$, ou $h = H+m$; la chaleur dégagée à T^0 , qui est égale à $L_c - L_s$, croît, en valeur absolue, avec m . L'examen des courbes $L_c = \varphi(h)$ (fig. 19 et 20), montre que le Δt obtenu dans ces dilutions progressives doit croître tout d'abord, en valeur absolue avec m , passer par un maximum, puis diminuer jusqu'à la valeur observée dans la mesure de L_c en solution saturée. Pour de

faibles valeurs de m , la chaleur dégagée croît plus vite que la capacité calorifique de la solution obtenue et, par suite, Δt doit augmenter tout d'abord avec m ; le contraire a lieu pour les solutions étendues. Lorsque la courbe $L_c = \varphi(h)$ présente l'allure de la figure 19, l'augmentation de Δt avec h , en solution concentrée, est si rapide que le Δt observé dans la mesure directe de a_c , est supérieur en valeur absolue à celui que l'on trouve dans la mesure de L_c . Dans ce cas, il est préférable de mesurer directement a_c au lieu de le calculer à partir des valeurs de L_c trouvées au voisinage de la saturation. Lorsque la courbe $L_c = \varphi(h)$ ressemble à la figure 20, l'accroissement de Δt avec h , en solution concentrée, est plus faible que dans le cas précédent, et le Δt trouvé dans la mesure directe de a_c est plus petit en valeur absolue que celui qui correspond à la détermination de L_c . Dans ces conditions, il y a avantage à calculer a_c en partant des mesures de L_c , à moins que les variations de température trouvées dans ces dernières soient très faibles. Dans tous les cas, la méthode des « dilutions progressives » pourra être utilement employée.

PRINCIPE [71]. — A une grande masse de solution saturée renfermant une molg de sel, ajoutons des proportions d'eau plus faibles et croissantes. La 1^{re} de ces opérations correspon-

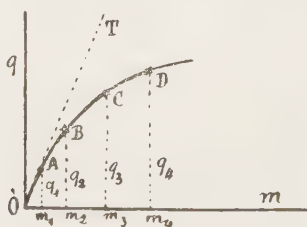


FIG. 23.

dra, je suppose, à la mesure directe de a_c . D'après la remarque précédente, le Δt observé dans ces dilutions va en augmentant et devient bientôt supérieur à celui que l'on obtient dans la mesure de L_c . Désignons par $m_1, m_2, m_3, \dots$ les nombres de

molgs d'eau ajoutées et par $q_1, q_2, q_3, \dots$, les chaleurs dégagées à T^0 . La précision des mesures calorifiques croît avec m . Traçons le graphique $q = f(m)$ (fig. 23). La pente de cette courbe, à l'origine des coordonnées, donne la chaleur différentielle de dilution de la solution saturée. On a, en effet : $l_c = \frac{dq}{dm}$; a_c s'obtient en multipliant cette pente par le facteur $H - s$, d'après la relation :

$$a_c = (H - s) l_c.$$

Si l'on continue ces dilutions de manière à avoir en fin de compte une solution très diluée, la courbe $q = f(m)$, présente un palier d'ordonnée L_c (fig. 24). On pourra, en partant de cette

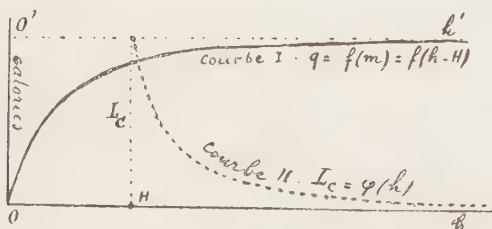


FIG. 24.

courbe, déterminer la chaleur de dilution intégrale pour une concentration c quelconque. Ces valeurs de L_c ainsi obtenues sont généralement meilleures que celles que l'on trouve par la mesure directe de ces chaleurs intégrales, car les Δt obtenus dans la méthode des dilutions progressives sont supérieurs, en valeur absolue, à ceux que l'on trouve dans la méthode des dilutions intégrales. J'ai appliqué cette méthode des dilutions progressives aux divers hydrates étudiés et j'ai trouvé, pour L_c et a_c , des résultats qui sont en bon accord avec ceux que j'avais obtenus antérieurement.

MODE OPÉRATOIRE. — Les expériences ont été faites à la température ordinaire, suivant le procédé décrit dans la mesure des chaleurs de dilution. Le liquide en excès est, comme d'habitude, versé dans le calorimètre ; le 2^e liquide est

introduit dans une ampoule en verre. La masse de solution saturée employée diminue progressivement, d'une expérience à la suivante ; la quantité d'eau ajoutée varie en sens inverse. Dans les 1^{ères} expériences la solution saturée est en grand excès ; à la fin des opérations, elle est au contraire, en faible proportion. La chaleur dégagée est toujours rapportée à la masse de solution saturée renfermant la molg d'hydrate.

Je donne simplement les résultats obtenus dans le cas des solutions de carbonate de soude à 11°-12°.

Dilutions progressives d'une solution saturée de carbonate de soude (11°-12°).

Concentration initiale : $\pi = 49 \%$ de décahydrate ;

$C = 0,0236$; $H = 42,43$.

Poids de solution saturée renfermant la molg d'hydrate :

$P = 869^g67$.

Poids de la solution saturée (en gr.)	Poids d'eau ajoutée	Concentrations finales			Δt	q_1	m	q_2
		π'	c'	h'				
					o	c		c
500	40	43,78	0,0216	46,29	-0,12	- 60,3	3,865	-0,105
500	100	37,75	0,0192	52,09	-0,255	-143,68	9,664	-0,250
352,53	268,47	29,85	0,015	66,70	-0,372	-194,15	24,27	-0,479
222,03	216,07	20	0,0104	95,96	-0,453	-224,16	53,53	-0,878
130,35	200	14,91	0,0083	120,02	-0,503	-164,19	77,6	-1,095
123,06	322,11	10	0,0056	172,35	-0,445	-196,09	129,9	-1,387
103,50	417	7	0,0041	240,56	-0,365	-189,02	198,14	-1,590
55,46	419	4	0,0024	410,7	-0,210	-110,89	368,3	-1,740

La figure 25 représente la variation de Δt en fonction du nombre de molgs d'eau ajoutées, m ; Δt qui est négatif, passe par un minimum ($-0^{\circ}503$), pour m voisin de 80. Le Δt qui correspond à la mesure directe de a_c est égal à $-0^{\circ}12$; pour la mesure de L_c (sat.), $\Delta t = -0^{\circ}23$. Le graphique 26 représente les chaleurs q_2 dégagées, en fonction de m . La tangente à l'origine a une pente égale à $-0,027$; $l_c = -0^{\circ}027$; et a_c en solution saturée est égale à : $(H - s) l_c = -32,43 \times 0,027 = -0^{\circ}8875$ (a_c mesuré $= -0^{\circ}88$).

Par intrapolation, on obtient, pour les chaleurs de dilu-

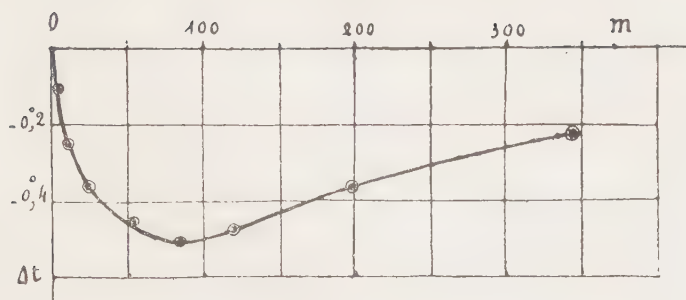


FIG. 25.

tion intégrales des solutions étudiées dans le paragraphe précédent, les valeurs suivantes :

Concentration des solutions			L_c (intrap.)	L_c mesuré	Différences
π	c	h			
49	0,0236	42,43	— 1,74	— 1,74	0
45	0,0221	45,31	— 1,65	— 1,66	0,01
40	0,0201	49,72	— 1,54	— 1,53	— 0,01
35	0,0180	55,40	— 1,43	— 1,42	— 0,01
30	0,0159	62,96	— 1,26	— 1,23	— 0,03
25	0,0136	73,55	— 1,12	— 1,06	— 0,06
20	0,0112	89,44	— 0,92	— 0,8	— 0,12

les résultats sont en bon accord pour les solutions concentrées ; leurs écarts augmentent avec le degré de dilution, car la précision obtenue dans la mesure directe de L_c est faible en solution étendue.

REMARQUE. — La méthode des dilutions intégrales n'a pas été employée dans le cas des solutions de sulfate de cuivre et de sulfate de magnésie à 12°, les variations de température Δt étant trop faibles ; j'ai calculé ces chaleurs de dilution L_c en partant du graphique $q = f(m)$ obtenu par la méthode des dilutions progressives.

J'ai trouvé les résultats suivants :

Sulfate de Cuivre (11°-12°) :

Concentrations des solutions	π	32 % (sat)	30	28	25	20
	c	0,0207	0,0195	0,0183	0,0165	0,034
	h	48,33	51,22	54,52	60,47	74,33
L_c intrap.		— 0°17	— 0°15	— 0°13	— 0°09	— 0°06

Sulfate de Magnésie (11°-12°) :

Concentrations	π	93,5 (sat)	90	80	70
	c	0,0462	0,0450	0,0414	0,0376
	h	21,63	22,20	24,10	26,55
L_c intrap.		0°12	0°11	0°08	0°05

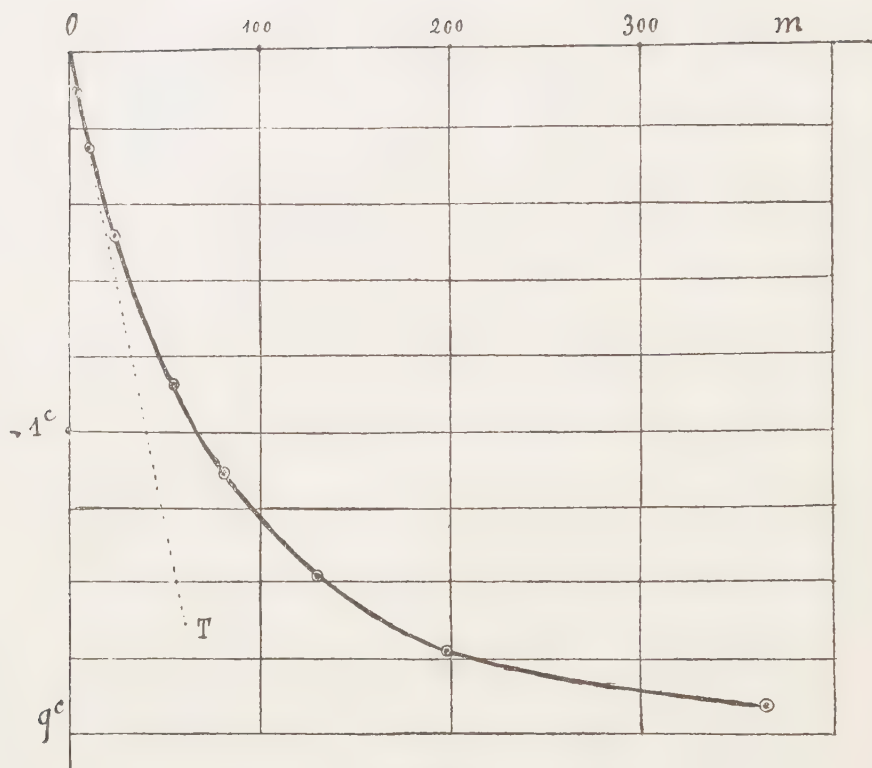


FIG. 26.

VALEURS DE a_c OBTENUES. — La méthode des dilutions progressives m'a donné pour les chaleurs d'addition des solutions saturées les nombres suivants :

Hydrates	Tempé- tures	a_c (dilat. progr.)	a_c mesure directe	a_c (dilat. intégr.)
$\text{Co}^3\text{Na}^2.10\text{H}_2\text{O}$	11°-12°	— 0,875	— 0,88	— 0,86
$\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}_2\text{O}$	»	— 0,95	— 0,96	— 0,96
$\text{Cl}^2\text{Ba}.2\text{H}_2\text{O}$	»	— 0,25	— 0,25	— 0,24
$\text{Po}^4\text{HNa}^2.12\text{H}_2\text{O}$	»	— 0,45	— 0,45	— 0,45
$\text{SO}^4\text{Cu}.5\text{H}_2\text{O}$	»	— 0,12	— 0,10	
$\text{SO}^4\text{Mg}.7\text{H}_2\text{O}$	»	+ 0,26	+ 0,24	
$\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2.5\text{H}_2\text{O}$	»	— 0,72	— 0,72	— 0,74
$\text{Cl}^2\text{Mn}.4\text{H}^2\text{O}_6$	»	1,81	1,80	1,80
$\text{SO}^4\text{Zn}.7\text{H}_2\text{O}$	17°	0,60	0,62	0,62
$\text{SO}^4\text{Mn}.5\text{H}_2\text{O}$	»	1,02	1,04	1,04
$\text{SO}^4\text{Ni}.7\text{H}_2\text{O}$	»	0,20	0,21	0,21

Les nombres obtenus par ces trois méthodes sont généralement concordants.

e) Méthode de cristallisation [72].

Relation entre la chaleur de dissolution limite d'un sel et sa chaleur de cristallisation, en solution faiblement sursaturée. —

A une température donnée, T^0 , la chaleur de dissolution limite q_c , d'un sel, est égale à la chaleur différentielle de cristallisation, k_c changée de signe. Dans le cas d'une solution faiblement sursaturée, on a la relation : $q_c \neq -k_c$. Pour les hydrates que j'ai étudiés, les graphiques $q_c = f(c)$ ont l'allure représentée par la figure 27. Les variations de q_c , en fonction

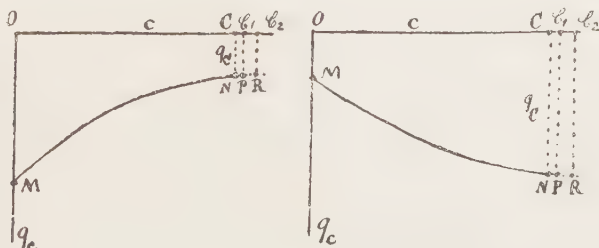


FIG. 27.

de la concentration, deviennent de plus en plus faibles à mesure que l'on se rapproche de la saturation. Extrapolons légèrement les courbes 27 au delà de C. Soient q_{c_1} et q_{c_2} , les ordonnées de deux points de ces courbes, d'abscisses c_1 et c_2 . On a : $k_{c_1} = -q_{c_1}$; $k_{c_2} = -q_{c_2}$. Par suite, les chaleurs différentielles k_{c_1} et k_{c_2} diffèrent à peine de quelques centièmes de calorie de $-q_c$. D'ailleurs k_c peut être calculé par la relation (11) :

$$k_c = -q_0 + L_c + a_c$$

Prenons par exemple, le cas du $\text{CO}_3\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ à $11^0\text{--}12^0$. On a : $C = 0,0236$. $q_0 = -16^{\circ}14$; $L_c = -1^{\circ}71$; $a_c = -0^{\circ}88$; $q_c = -13^{\circ}52$. J'ai mesuré L_c pour une solution sursaturée de concentration $C = 0,026$. $L_c = -1^{\circ}85$; a_c déterminée à partir du graphique $L_c = \varphi(h)$, ou de la formule

empirique correspondante, est égale à — 0°79. D'où $k_{\text{calc}} = + 13^{\circ}50$, nombre très voisin de $13^{\circ}52$.

De même, la chaleur intermédiaire de cristallisation $K_{\text{c}_i}^{\text{c}_i}$ de la molg d'hydrate est très rapprochée de — q_{c} . On peut encore écrire :

$$K_{\text{c}_i}^{\text{c}_i} \neq - q_{\text{c}} \quad (62)$$

MARCHE D'UNE EXPÉRIENCE. — La solution sursaturée à employer est préparée à chaud, puis versée, la veille de l'expérience, dans le vase calorimétrique de Berthelot que l'on recouvre d'une feuille de carton. Le liquide se refroidit lentement, à l'abri des poussières. Le lendemain, la solution froide est pesée et au bout de quelques heures, on fait les mesures calorimétriques. A l'instant initial, on note la température du liquide et on amorce la cristallisation en introduisant dans la solution quelques germes cristallins de l'hydrate étudié. On agite ensuite régulièrement le liquide durant toute l'expérience, en ayant soin de noter la température de minute en minute. Cette température croît d'abord lentement, puis de plus en plus vite ; ses variations se ralentissent ensuite peu à peu ; elle atteint un maximum au bout de 20 à 30 minutes, puis elle descend lentement.

L'expérience, arrêtée un peu après l'observation du maximum de température, dure de 30 à 40 minutes. La solution finale est encore légèrement sursaturée et le sel continue à se déposer. Pour déterminer la concentration du liquide à l'instant final, on prélève rapidement quelques centimètres cubes de solution avec une pipette portée à une température un peu supérieure à celle du maximum observé et dont la pointe est munie d'un tampon de ouate qui arrête les petits cristaux. On dose la prise d'essai, ce qui permet de calculer le poids de sel déposé. La correction du refroidissement est effectuée quelques instants après la mesure calorimétrique, par la méthode suivante, qui diffère légèrement de la méthode employée par Berthelot [73] dans le cas des réactions lentes. On verse dans le calorimètre une masse d'eau ayant la même capacité calorifique que la solution étudiée ; on

détermine sa vitesse de refroidissement α à diverses températures, échelonnées entre les deux températures extrêmes, θ_1 et θ_2 , notées pendant l'expérience principale. A cet effet, la température de l'eau étant d'abord voisine de θ_1 , on évalue α_1 , puis on prélève, avec une pipette, 5 cm³ d'eau que l'on remplace par le même poids d'eau tiède ; on agite le mélange et au bout de 10 minutes, la température étant $\theta'_1 > \theta_1$, on mesure α' et ainsi de suite. Le graphique $\alpha = f(\theta)$ donne, par intrapolation, la vitesse du refroidissement pour toutes les températures comprises entre θ_1 et θ_2 , et par suite la correction de température à effectuer pour chaque minute de l'expérience calorimétrique. Cette dernière étant de longue durée, la correction totale est bien plus élevée que dans les mesures calorimétriques ordinaires ; elle dépasse fréquemment le $\frac{1}{10}$ et atteint même le $\frac{1}{5}$ de l'échauffement $\theta_2 - \theta_1$ noté dans les mesures. Cette correction doit être effectuée à la suite de l'expérience principale, afin que les conditions atmosphériques ambiantes soient les mêmes dans les deux cas.

CALCUL DE $\mathcal{K}_{\mathcal{C}_1}^{\mathcal{C}_2}$. — Soient : M la masse moléculaire de l'hydrate, M_1 la masse de solution employée, de concentration $\mathcal{C}_1$, m la masse de sel déposé, γ la chaleur spécifique de la solution, μ la valeur en eau du calorimètre et du thermomètre Δt la variation de température. On a la relation :

$$\mathcal{K}_{\mathcal{C}_1}^{\mathcal{C}_2} = \frac{(M_1 \gamma + \mu) \Delta t \cdot M}{10^3 m} \text{ . kilocalories} \quad (63)$$

EXEMPLE

Chaleur de cristallisation du $\text{SO}_4\text{Zn} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 18°-19°. — Concentration de la solution sursaturée : $\pi_1 = 168 \%$; $C_1 = 0,0601$; poids de cette solution : 300g7, renfermant 188g5 d'hydrate et 112g2 d'eau libre. Chaleur spécifique : $\gamma = 0,676$. Capacité calorifique de la solution : 203°3, du calorimètre 8^{cal},050, du thermomètre 1^{cal},410. Température de l'enceinte 18°5.

Concentration finale. — Dosage : Prise d'essai (3g949) additionnée de 50g d'eau. Prélevé 7g697 de cette solution étendue,

où SO^4H^2 est précipité à l'état de SO^4Ba . Poids de précipité : 0^g288. Poids de $\text{SO}^4\text{Zn} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ contenu dans les 3^g949 de solution finale = 2^g428. Eau libre 1^g521. Concentration finale : $\pi_2 = 159,63 \%$; $\mathcal{C}_2 = 0,0588$; poids de sel déposé : 9^g4.

MARCHE DE LA TEMPÉRATURE PENDANT LA CRISTALLISATION (fig. 28).

Temps	Tos	Temps	Tos	Temps	Tos
0.....	18°500	14.....	18°980	28.....	19°155
1.....	18°503	15.....	19°015	29.....	19°157
2.....	18°506	16.....	19°040	30.....	19°157
3.....	18°509	17.....	19°063	31.....	19°156
4.....	18°514	18.....	19°080	32.....	19°154
5.....	18°535	19.....	19°097	33.....	19°152
6.....	18°560	20.....	19°110	34.....	19°150
7.....	18°591	21.....	19°119	35.....	19°149
8.....	18°642	22.....	19°125	36.....	19°148
9.....	18°700	23.....	19°133	37.....	19°147
10.....	18°758	24.....	19°140	38.....	19°146
11.....	18°823	25.....	19°144	39.....	19°145
12.....	18°886	26.....	19°148	40.....	19°143
13.....	18°937	27.....	19°152		

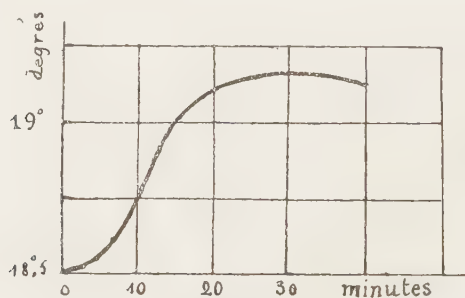


FIG. 28.

L'expérience a été arrêtée au bout de 40 minutes.

CORRECTION DU REFROIDISSEMENT. — Poids d'eau versée dans le calorimètre 203^g3.

Températures θ : 18°520 ; 18°725 ; 18°847 ; 18°954 ; 19°001 ;
 Vitesses α : —0°0004 ; —0°002 ; —0°003 ; —0°0037 ; —0°0043 ;
 Températures θ : 19°095 ; 19°150.
 Vitesses α : —0°005 ; —0°0055.

La courbe $\alpha = f(\theta)$ (fig. 29) est sensiblement rectiligne. La correction du refroidissement est égale à $-0^{\circ}157$. Température corrigée : $19^{\circ}300$.

$$\Delta t = 0^{\circ}800$$

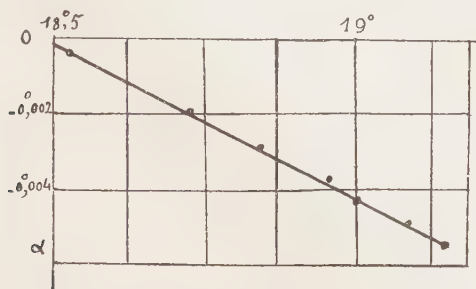


FIG. 29.

CALCULS CALORIMÉTRIQUES. — Chaleur dégagée pendant l'expérience :

$$(203,3 + 9,46) \times 0,8 = 170^{\text{cal}}2$$

$$\mathcal{K}_{c_i}^{c_s} = \frac{170,2 \times 287,4}{9,4 \times 10^3} = 5^{\text{cal-kg}}20$$

J'avais trouvé pour q_c à 17° les valeurs : $-5^{\circ}32$ par la méthode directe et $-5^{\text{cal}}27$ par la méthode de dilution et addition. L'accord des résultats est assez satisfaisant.

PRÉCISION DES RÉSULTATS. — Parmi les expériences que j'ai réalisées sur les chaleurs de cristallisation, la précédente est l'une des plus défavorables, car la correction du refroidissement atteint le $\frac{1}{5}$ de la variation totale de température. En raison de l'incertitude de cette correction, la précision obtenue dans la mesure de $\mathcal{K}_{c_i}^{c_s}$ est faible. Ordinairement, la correction est de l'ordre du $\frac{1}{10}$ du Δt global ; dans quelques mesures, elle atteint à peine le $\frac{1}{25}$ de ce dernier. D'une façon générale, la précision obtenue est moindre que celle qui est donnée par les autres méthodes.

RÉSULTATS TROUVÉS. — Les valeurs de $\mathcal{K}_{c_i}^{c_2}$ obtenues pour les hydrates soumis à l'expérience sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

D. — Résultats de l'étude calorimétrique des solutions binaires.

1° Valeurs des chaleurs de dissolution limites.

Les diverses méthodes utilisées pour la détermination de q_c m'ont donné les résultats suivants :

Sels étudiés	T _{os}	Méthode directe	Méthode de dilution et addition	Méthode des dilutions intégrales	Méthode des dilutions progressives	Méthode de cristallisation	
						$\mathcal{K}_{c_i}^{c_2}$	T _{os}
	o	c	c	c	c	c	o
CO ³ Na ² .10H ² O	1		—13,76				
	11-12	—13,54	—13,52	—13,54	—13,53	13,6	(13)
	19		—13,38				
SO ⁴ Na ² .10H ² O	1		—17,03			16,8	(8)
	11-12	—16,83	—16,80	—16,80	—16,81		
	19		—16,68				
	31		—16,59			16,7	(20)
SO ⁴ Na ²	33		2,90				
Cl ² Ba.2H ² O	12	— 4,73	— 4,67	— 4,68	— 4,67	4,6	(13)
	19		— 5,10			5,0	(18)
PO ⁴ HNa ² .12H ² O	12	—21,84	—21,79	—21,79	—21,79	21,7	(13)
	19		—21,28			21,1	(17)
SO ⁴ Cu.5H ² O	12	— 2,44	— 2,48		— 2,46	2,4	(13)
	19		— 3,02			2,9	(17)
SO ⁴ Mg.7H ² O	12	— 4,13	— 4,17		— 4,19	4,2	(13)
	19		— 4,81				
Cl ² Mn.4H ² O	12	— 4,57	— 4,55	— 4,55	— 4,56		
	20		— 4,89			4,7	(18)
S ² O ³ Na ² .5H ² O	12	— 7,49	— 7,55	— 7,53	— 7,55		
	20		— 8,53				
	27		— 9,91			7,42	(13)
(SO ⁴) ³ Al ² .18H ² O	17	— 0,22	— 0,20	— 0,20			

Sels étudiés	T°s	Méthode directe	Méthode de dilution et addition	Méthode des dilutions intégrales	Méthode des dilutions progressives	Méthode de cristallisation	
						$\mathcal{K}_{c_i}^C$	T°
SO ⁴ Mn. 5H ² O	0	c	c	c	c	c	0
	9		— 2,50				
	17	— 2,36	— 2,36	— 2,36	— 2,34		
SO ⁴ Mn. 7H ² O	9		— 5,47				
SO ⁴ Zn. 7H ² O	14		— 4,64				
	17	— 5,32	— 5,27	— 5,27	— 5,25	5,2	(19)
SO ⁴ Ni. 7H ² O	1		— 3,57				
	14	— 4,44	— 4,43			4,45	(16)
	17	— 4,59	— 4,62	— 4,62	— 4,60		
	31		— 5,41				
SO ⁴ Ni. 6H ² O α	32		— 3,93				
	52		— 3,97				
SO ⁴ Ni. 6H ² O β	54		— 1,49				

Les résultats trouvés pour un même sel, à la même température, sont généralement concordants.

COMPARAISON DES DIVERSES MÉTHODES. — Pour déterminer la chaleur limite par la méthode directe, il n'est pas nécessaire d'étudier, comme je l'ai fait, de sept à dix solutions de concentrations différentes ; on peut se contenter de mesurer la chaleur différentielle de dissolution du sel dans deux ou trois solutions voisines de la saturation. En raison de la petite masse de sel que l'on doit dissoudre, la précision des mesures est faible ; pour avoir des résultats moyens convenables, on doit effectuer 4 ou 5 mesures pour chaque concentration, ce qui fait en tout une dizaine de mesures. La connaissance de la chaleur initiale, q_0 , permettra de vérifier si le sens de la variation de q_c avec la concentration correspond bien avec celui que l'on a trouvé.

La méthode indirecte de dilution et addition nécessite 3 mesures calorimétriques : celles de q_0 , L_c et a_c . Dans ces expériences, le phénomène énergétique considéré étant de courte durée, la variation de température observée est connue

à quelques $\frac{1}{10^3}$ de degré près. Cette méthode est bien plus rapide que la précédente et elle donne généralement une meilleure précision.

Les méthodes indirectes des dilutions intégrales ou progressives exigent, en plus de la connaissance de q_0 , trois ou quatre mesures de chaleurs de dilution intégrales, au voisinage de la saturation, dans le but de déterminer L_c et a_c . Dans la méthode des dilutions progressives, la valeur de a_c obtenue, bien que peu différente des valeurs données par les deux autres méthodes indirectes, est généralement meilleure. La précision trouvée, dans le calcul de q_c , est sensiblement la même dans les trois cas.

Quant à la méthode de cristallisation, elle donne, non pas la chaleur limite, mais un résultat d'autant plus voisin de cette dernière, en valeur absolue, que le degré de sursaturation de la solution employée est plus faible. Elle comporte une mesure calorimétrique pour la solution sursaturée, quelques observations de refroidissement pour déterminer la correction de température, et enfin un dosage de la solution finale. Son emploi est délicat, car il est parfois assez difficile de conserver des solutions sursaturées, jusqu'au moment des mesures. En outre, la correction du refroidissement est énorme et par suite grossièrement approchée ; la précision des résultats est plus faible que celle que l'on obtient avec les autres méthodes.

2° Chaleur d'hydratation de SO^4Na^2 cristallisé vers 32°.

La mesure des chaleurs de dissolution initiales du sel de glaube et du sulfate de soude anhydre cristallisé, effectuée au voisinage de 32°, dans les mêmes conditions de dilution finale, permet de calculer la chaleur d'hydratation de SO^4Na^2 , à cette température. Appelons q_{10} et q_{20} les chaleurs initiales du décahydrate et du sel anhydre vers 32°, et soit X la chaleur d'hydratation de ce dernier. Le principe de l'état initial et de l'état final donne la relation :

$$X = q_{20} - q_{10} = 0^{\circ}78 + 18^{\circ}56 = 19^{\circ}34 \quad (64)$$

3° Vérification de la relation 22 ou 22 bis :

$$q_c = q_0 - L_c - c(1-sc) \frac{dL_c}{dc} = q_0 - L_c + (h-s) \frac{dL_c}{dh}$$

Les résultats des mesures de la chaleur différentielle de dissolution peuvent être comparés aux valeurs correspondantes données par la formule précédente.

Voici les nombres obtenus pour deux des hydrates considérés :

Carbonate de soude ($\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$) à 11°-12° :

π	Concentrations		q_c^{mes}	q_c^{calc}	Différences
	c	h			
49	0,0236	42,43	— 13,54	— 13,54	0
45	0,0221	45,31	— 13,58	— 13,58	0
40	0,0201	49,72	— 13,62	— 13,64	— 0,02
35	0,01805	55,40	— 13,70	— 13,68	+ 0,02
30	0,0159	62,93	— 13,80	— 13,87	— 0,07
25	0,0136	73,56	— 13,95	— 13,98	— 0,03
20	0,0112	89,44	— 14,15	— 14,21	— 0,06

Sulfate de zinc ($\text{SO}^4\text{Zn} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$) à 17° :

π	c	h	q_c^{mes}	q_c^{calc}	Différences
156	0,0580	17,24	— 5,32	— 5,32	0
150	0,0566	17,64	— 5,27	— 5,27	0
140	0,0543	18,41	— 5,23	— 5,22	+ 0,01
130	0,0518	19,28	— 5,18	— 5,16	+ 0,02
120	0,0492	20,31	— 5,12	— 5,10	+ 0,02
100	0,0435	22,97	— 4,98	— 5,02	+ 0,04
75	0,0353	28,29	— 4,75	— 4,95	— 0,20
50	0,0257	38,93	— 4,47	— 4,60	— 0,13

La vérification de cette formule présente, pour les autres sels, des écarts comparables aux précédents. Elle est satisfaisante pour les solutions concentrées, moins bonne pour les solutions étendues, car les mesures des chaleurs intégrales de dilution L_c sont peu précises pour les faibles concentrations, par suite le 3^e terme du second membre de l'équation 22 ci-dessus est grossièrement approché dans ce dernier cas.

4° Variation des grandeurs thermiques de dissolution et de dilution avec la température.

Les chaleurs différentielles et intégrales de dissolution et de dilution dépendent, pour un même sel, de la concentration des solutions et de la température. L'étude calorimétrique précédente montre que la variation de ces grandeurs thermiques avec le degré de dilution, à température constante, peut atteindre des proportions considérables. L'influence de la température, à concentration constante, se démontre en appliquant aux solutions le principe calorimétrique de l'état initial et de l'état final.

1. CHALEURS DE DISSOLUTION INITIALES. — On démontre très simplement que la différence des chaleurs de dissolution initiales d'un sel à deux températures, t_1 et t_2 ($t_1 < t_2$), est égale à la variation de température, multipliée par la différence entre la capacité calorifique de la solution et celle de ses constituants. Or la capacité calorifique d'une solution diluée est, en général, plus faible que celle du sel et de l'eau qu'elle renferme ; il en résulte que la chaleur initiale q_0 , croît, le plus souvent, avec la température. D'après Berthelot [74], la relation $q_0 = f(t)$, serait, pour un intervalle de quelques degrés, une formule linéaire. Les mesures de q_0 , que j'ai effectuées pour un même sel, à diverses températures, ne correspondent généralement pas à une même concentration finale ; cependant, les résultats trouvés confirment, le plus souvent, cette augmentation de q_0 avec la température.

2. CHALEURS DIFFÉRENTIELLES DE DISSOLUTION q_c , A CONCENTRATION CONSTANTE. — Pour une même concentration, la variation de q_c entre deux températures t_1 et t_2 , est égale à l'écart des températures, multiplié par la différence entre la capacité calorifique de la solution finale et celle de la solution initiale et de la molg de sel ajoutée. Suivant le signe de cette différence, q_c croît ou diminue avec la température.

3. CHALEURS DE DISSOLUTION LIMITES. — Pour les sels étu-

diés, la variation de q_c dans un intervalle donné de température, est généralement supérieure à la variation correspondante de q_0 . Il y a exception dans le cas du sulfate manganoux $\text{SO}^4\text{Mn}.5\text{H}^2\text{O}$, entre 9° et 17° , et pour le sulfate de nickel $\text{SO}^4\text{Ni}.6\text{H}^2\text{O}$ α , entre 31.5° et 52° . Le sens des variations de q_c et q_0 entre deux températures déterminées n'est pas toujours le même. Au voisinage de la température ordinaire, q_c croît avec la température, pour les sels suivants : $\text{CO}^3\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$, $\text{PO}^4\text{HNa}^2.12\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Zn}.7\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Mn}.5\text{H}^2\text{O}$; q_c diminue, au contraire, quand la température s'élève, pour $\text{Cl}^2\text{Ba}.2\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Cu}.5\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Mg}.7\text{H}^2\text{O}$, $\text{Cl}^2\text{Mn}.4\text{H}^2\text{O}$, $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2.5\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Ni}.7\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Ni}.6\text{H}^2\text{O}$ α . Dans le cas des hydrates $\text{CO}^3\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Ni}.7\text{H}^2\text{O}$, la courbe traduisant les variations de q_c avec la température est sensiblement rectiligne.

4. CHALEURS INTÉGRALES DE DISSOLUTION.

a) à *concentration constante*. — Le principe de l'état initial et de l'état final montre que Q_c croît avec la température, si la capacité calorifique de la solution est supérieure à celle de ses constituants, et diminue dans le cas contraire ;

b) *chaleur totale de dissolution*. — La chaleur de formation de la solution saturée, Q_c , à partir de l'hydrate et de l'eau libre, croît avec la température, pour les sels ci-après : $\text{CO}^2\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$, $\text{PO}^4\text{HNa}^2.12\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Mn}.5\text{H}^2\text{O}$.

Elle diminue au contraire quand la température augmente, pour $\text{Cl}^2\text{Ba}.2\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Cu}.5\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Mg}.7\text{H}^2\text{O}$, $\text{Cl}^2\text{Mn}.4\text{H}^2\text{O}$, $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2.5\text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Zn}.7\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Ni}.7\text{H}^2\text{O}$.

5. CHALEURS INTÉGRALES DE DILUTION. — L'influence de la température sur les chaleurs de dilution a été signalée par Colson [75]. Il a constaté que les chaleurs intégrales de dilutions des solutions de ClNa s'annulent pour toutes les concentrations au voisinage de 52° . Cette température est un point mort de dilution. Les solutions de ClK . NO^3Na présentent également un point mort de dilution, à une température

déterminée, indépendante de la concentration. Pour d'autres sels, tels que le sulfate de soude, le point mort varie suivant la concentration.

Pour une même concentration, L_c doit augmenter avec la température, si la capacité calorifique de la solution finale est inférieure à la somme de celles de la solution primitive et de l'eau de dilution.

La chaleur de dilution intégrale des solutions saturées, L_c , croît avec la température, dans le cas du chlorure manganeux, du sulfate de cuivre, de l'hyposulfite de soude, des sulfates de zinc, de magnésie, de nickel et de manganèse (manganeux). L_c décroît au contraire, quand la température s'élève pour le sulfate et le carbonate de soude, ainsi que pour le phosphate disodique.

La courbe $L_c = f(t)$ doit présenter, pour les solutions saturées de chlorure de baryum, un point mort entre 12° et 20° , car L_c à 12° est égal à $-0^\circ28$ et $L_c(19^\circ) = +0^\circ10$. Pour les solutions saturées de sulfate de magnésie, ce point mort doit se placer un peu au-dessous de 11° - 12° , car $L_c(12^\circ) = 0^\circ12$ et $L_c(19^\circ) = 0^\circ60$. Il doit être voisin de $13^\circ8$ pour les solutions saturées de sulfate de nickel, pour lesquelles $L_c(14^\circ) = 0^\circ04$ et $L_c(17^\circ) = 0^\circ56$.

6. CHALEURS D'ADDITION.— La chaleur d'addition des solutions saturées croît généralement avec la température, sauf dans le cas du phosphate disodique et du sulfate manganeux.

4^o MESURES TONOMÉTRIQUES

Travaux antérieurs.

La mesure des tensions de vapeur des solutions salines a fait l'objet de nombreuses recherches. Parmi les méthodes employées à cet effet, je signalerai les suivantes :

a) *la méthode dynamique d'ébullition*, utilisée par Raoult [76] Tammann [77], Kahlbaum [78] ;

b) *les méthodes statiques* dans lesquelles les tensions à évaluer sont équilibrées par une colonne liquide, ou bien par la déformation élastique d'une membrane très mince. Elles comprennent :

1° *La méthode barométrique* employée par Regnault [79], Wüllner [80], Tammann [81], Raoult [82].

2° *La méthode manométrique*, qui a permis à Wuite [83] de déterminer les tensions de vapeur des solutions saturées de sulfate de soude.

3° *La méthode de compensation* qui est une combinaison des deux précédentes. Le tensimètre de Roozeboom [84] comprend un tube manométrique en U renfermant du monobromonaphtalène α , relié, d'une part au réservoir contenant la solution à étudier et de l'autre à une colonne d'air, sous pression réduite, qui surmonte la colonne mercurielle d'un baromètre à cuvette mobile. En manœuvrant cette cuvette, on réalise l'identité de niveau dans les deux branches du manomètre. La tension de vapeur de la solution est égale à la pression de l'air enfermé dans le tube barométrique. Cet appareil a été utilisé pour la mesure des tensions de vapeur des solutions saturées de chlorure de calcium.

Le tensimètre de Johnston [85] basé sur le même principe a été employé par Prideaux [86] pour la mesure des tensions de vapeur des solutions saturées de NO^3K et de NO^3NH^4 , entre 12° et 32°.

4° *La méthode manométrique différentielle*, donnant la différence des tensions de vapeur de la solution étudiée et du solvant pur, à la même température. Le manomètre employé est généralement un tube en U renfermant de l'huile d'olives. Ses deux branches sont reliées à deux ballons qui contiennent respectivement l'eau et la solution saline. Le tensimètre de Bremer-Frowein [87], basé sur ce principe, a été employé par Speranski [88] pour mesurer les tensions de vapeur des solutions saturées de $\text{NO}^3\text{K} \cdot \text{S}^2\text{O}^3\text{Na} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ (au-dessus de 42°). $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ (au-dessus de 28°), etc.

Dieterici [89] a employé un manomètre élastique consti-

tué essentiellement par une très mince membrane métallique, sur les deux faces de laquelle agissent respectivement la tension de vapeur du solvant pur et celle de la solution.

L'inégalité des pressions déforme la membrane et entraîne le déplacement angulaire d'un petit miroir ; la déviation de ce dernier permet de mesurer la différence des tensions cherchée.

c) *La méthode hygrométrique* (Lescœur [90], Charpy [91]), basée sur l'observation du point de rosée, à l'aide d'un hygromètre à condensation plongeant dans l'atmosphère d'une éprouvette qui contient la solution à étudier. La vapeur d'eau est refroidie par évaporation d'éther dans l'hygromètre.

d) *La méthode électrique*, qui repose sur le principe suivant : La chaleur dégagée par le courant électrique dans une résistance métallique dépend entre autres facteurs, de la pression du milieu gazeux environnant. Une résistance en manganine est plongée dans la vapeur à étudier ; cet ensemble, immergé dans un thermostat, forme l'une des quatre branches d'un pont de Wheatstone. L'appareil, une fois étalonné, permet de mesurer la pression de vapeur cherchée, d'après la valeur de la chaleur dégagée. Ce dispositif a été récemment utilisé par Axel Lannung [92], pour l'étude des tensions de vapeur des solutions aqueuses des sels halogénés alcalins.

MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR [93]. — Au voisinage de la température ordinaire (15°-20°), les données tonométriques relatives aux solutions concentrées que j'avais à étudier sont insuffisantes pour le contrôle de l'équation de solubilité. J'ai dû combler cette lacune, en mesurant, à 20° C. les tensions de vapeur des solutions de sulfate, de carbonate et d'hyposulfite de sodium, de chlorure de baryum et de chlorure manganeux. Les expériences, effectuées par la méthode statique différentielle de Bremer-Frowein, ont porté pour chaque sel sur une série de solutions dont la concentration croît depuis zéro jusqu'au voisinage immédiat de la saturation.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — J'ai employé un tensimètre en pyrex (fig. 30), formé d'un tube manométrique en U, M, relié d'une part à deux ballons A et B de 15 cm³ environ, renfermant l'eau et la solution saline, et de l'autre, à une trompe de Langmuir, à vapeur de mercure. Pour augmenter la sensibilité de cet appareil, j'ai employé comme liquide manométrique, de l'huile de vaseline dont la densité, à 20°, est

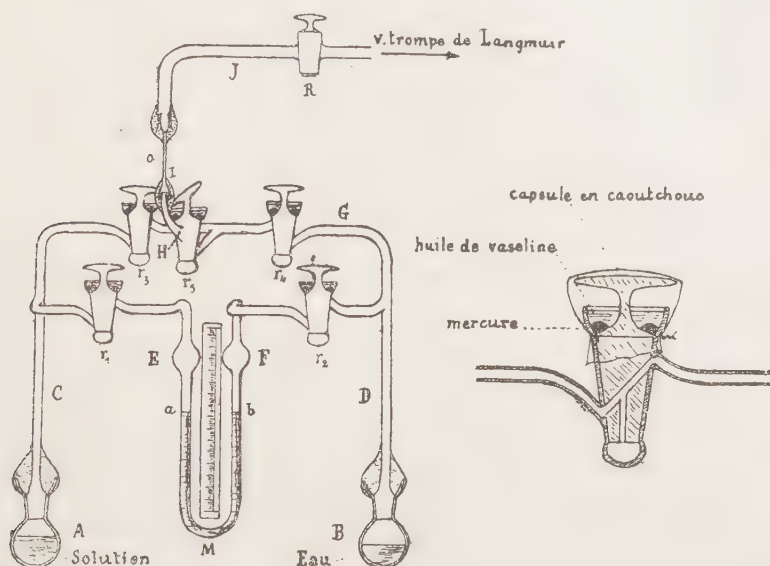


FIG. 30.

égale à 0,871 (soit 15,547 fois moindre que celle du mercure), et dont la tension de vapeur est négligeable. Vers sa partie supérieure, le manomètre porte deux boules de sûreté E, F ; la longueur des branches *a* et *b* comprise au-dessous des boules est de 7 à 8 cm. environ ; le diamètre intérieur des tubes atteint 8 m/m. Le col des ballons porte un rodage graissé dans lequel s'engagent les tubes verticaux C et D ; il est surmonté d'un petit entonnoir fermé avec du golaz. La communication des ballons avec le manomètre est commandée par les robinets à cuvette r_1 , r_2 ; sur les tubes reliant les ballons à la trompe, sont disposés les robinets latéraux r_3 , r_4

et le robinet médian r_5 qui porte un petit tube recourbé H, relié au tube J et à la trompe par un raccord en cristal, effilé en son milieu O. Les joints IJ, IH sont recouverts de golaz. Les robinets étant convenablement graissés, on assure leur étanchéité en versant dans leurs entonnoirs une couche de mercure surmontée d'une épaisseur d'environ 5 m/m d'huile de vaseline. L'appareil est fixé sur un support vertical, en bois contreplaqué, lesté à sa partie supérieure avec une feuille de plomb et portant une réglette verticale en verre, graduée en millimètres, disposée derrière le manomètre, parallèlement aux branches *a* et *b*.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE. — Le tensimètre démonté et vidé des liquides qu'il contenait, est lavé, à plusieurs reprises, avec de l'éther qui dissout l'huile de vaseline, puis avec une solution chaude de potasse : on le rince à l'eau, au mélange sulfochromique, puis on le lave longuement à l'eau distillée et on le rince finalement à l'alcool et à l'éther. Les dernières traces d'éther sont aspirées à la trompe à eau. Les robinets dégraisés à l'éther, sont lavés à l'eau distillée et soigneusement essuyés avec du papier Joseph. Pour verser l'huile de vaseline dans le manomètre, on incline l'appareil fixé sur son support, de 90° vers la droite, puis on fait écouler le liquide à l'aide d'une pipette pourvue d'une poire en caoutchouc et dont l'extrémité recourbée de la pointe effilée, est introduite dans l'orifice de droite de la cuvette r_1 . L'eau et la solution partiellement désaérées par ébullition dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, sont versées, après refroidissement, dans les ballons A et B, que l'on fixe à l'extrémité graissée des tubes C et D, puis on ferme leurs entonnoirs au golaz. Les robinets graissés étant mis en place, on les fait tourner pendant quelques instants dans leurs cuvettes et l'on s'assure que leur graissage ne présente pas de stries horizontales au voisinage des voies obliques ; sans cette précaution, il se produirait des fuites latérales après la fermeture des robinets. On verse le mercure et l'huile de vaseline dans les entonnoirs des cuvettes et on relie le tensimètre au tube J commu-

niquant avec la trompe de Langmuir. Tous les robinets étant ouverts, on fait le vide. Pour extraire l'air restant dans les liquides A, B, M, on les congèle pendant le vide, avec le mélange réfrigérant carboglace-alcool ; la durée de la solidification est généralement inférieure à 5-6 minutes ; on laisse ensuite fondre lentement les solides obtenus ; durant cette fusion, on voit se dégager de nombreuses bulles gazeuses. Après sept ou huit congélations successives du système ABM, l'appareil est entièrement purgé d'air. Dans le cas des solutions concentrées de chlorure manganeux, sel très soluble, l'abaissement du point de congélation est tel, que pour la concentration $c = 0,0786$, la solidification dure 25 minutes ; pour les concentrations plus élevées, la congélation n'a pu être obtenue après un refroidissement d'une heure. Dans ce cas, les solutions ont été purgées d'air par une longue ébullition dans le vide. Pour ces mêmes solutions, j'ai dû, à cause des dimensions trop restreintes du manomètre, remplacer l'huile de vaseline par du monobromonaphtalène α , de densité 1,483 à 20°.

Quand le vide est jugé suffisant, ce qui nécessite une raréfaction de 3 heures environ, on ferme les robinets R_1, r_5, r_3, r_4 et l'on scelle à la lampe en O. Le tensimètre devant être immergé dans un bain d'eau thermostatique, on recouvre les robinets avec une capsule en caoutchouc (fig. 30) ; sans cette précaution, l'huile de vaseline monterait à la surface du bain, de l'eau remplirait les cuvettes et dissoudrait en partie la graisse des robinets, ce qui occasionnerait inévitablement des fuites. J'ai employé dans mes expériences un petit thermostat Köhler, dont les faces antérieure et postérieure, planes et parallèles sont en verre, de manière à permettre les lectures. La température ambiante était voisine de 16°-18° ; le thermostat, agité à l'air comprimé, a été réglé électriquement à 20° C $\pm 0^{\circ}02$, à l'aide du dispositif déjà décrit ; la résistance de chauffage était constituée par une lampe à filament de carbone de 32 bougies ; Les oscillations extrêmes ne dépassaient pas 0°04. Après une immersion de trois heures environ, l'équilibre des températures et des ten-

sions est réalisé ; on peut s'en assurer en élevant légèrement la température du thermostat, de $\frac{1}{20}$ de degré par exemple ; on observe un léger accroissement de la différence des niveaux a et b . Pour évaluer la dénivellation ab , j'ai utilisé un cathétomètre Cambridge au $\frac{1}{100}$ de m/m. Dans chaque expérience, j'ai effectué plusieurs lectures espacées d'une demi-heure, et j'ai pris la moyenne, Δp , des résultats obtenus. Connaissant la densité de l'huile de vaseline qui a été déterminée à 20° avec un picnomètre Sprengel, on évalue Δp en m/m de mercure. Les tables de constantes donnent la tension maximum de la vapeur d'eau à 20° C. D'après les mesures de Von Scheel et Heuse [94], on a : $P_{(20^{\circ})} = 17^{\text{mm}}54$. La tension cherchée est : $p = P - \Delta p$. Il ne reste plus qu'à doser la solution du ballon A.

EXEMPLES

A titre d'exemples, je prends au hasard deux mesures dans mon cahier d'expériences.

1° TENSION DE VAPEUR D'UNE SOLUTION DE CARBONATE DE SOUDE.

Concentration initiale $\pi = 60 \%$.

Durée d'immersion du tensimètre	Niveaux de la colonne d'huile de vaseline		Différences	Δp moyen (en mm. d'huile de vaseline)
	a	b		
h	mm	mm	mm	mm
3	23,69	4,78	18,91	} 18,91
3,25	23,92	5,03	18,90	
3,52	23,93	5,00	18,93	

Densité de l'huile de vaseline à 20° : $d_{20^{\circ}} = 0,8713$ $\left\{ \Delta = \frac{D_{20^{\circ}}}{20^{\circ} d_{20^{\circ}}} = 15,547 \right.$
 Densité du mercure à 20° (tables) : $D_{20^{\circ}} = 13,5463$
 Δp en mm. de mercure = $1^{\text{mm}}23$; $p = P - \Delta p = 17^{\text{mm}}54 - 1^{\text{mm}}23$
 = $16^{\text{mm}}31$.

Dosage de la solution finale. — Prise d'essai : 3g266 de solution, additionnée d'eau distillée et d'une goutte d'hélianthine. Sa neutralisation nécessite 9 cm³ 6 de solution titrée d'acide sulfurique, renfermant 51g58 de SO⁴H² par litre.

Concentration : $\pi = 79,36 \%$ de $\text{CO}^3\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$, ou $c = 0,0334$.

2° TENSION DE VAPEUR D'UNE SOLUTION DE CHLORURE DE BARYUM. — Concentration initiale : $\pi = 40 \%$.

Durée de l'immersion du tensimètre	a	b	Différences	Δp moyen
h	mm	mm	mm	mm
3	24,84	0,04	24,80	} 24,75
3,30	24,91	0,20	24,71	
4	24,95	0,21	24,74	

Δp (mm. de mercure) = $1^{\text{mm}}59$; $p = 17,54 - 1,59 = 15^{\text{mm}}95$.

Dosage de la solution finale. — Prise d'essai : $1^{\text{g}}837$ de solution, additionnée d'eau distillée et de deux gouttes de chromate de potassium ; versé 44 cm^3 3 de liqueur $\frac{\text{N}}{10}$ de NO^3Ag . Poids d'hydrate $\text{Cl}^2\text{Ba}.2\text{H}^2\text{O}$, dans la prise d'essai : $0^{\text{g}}5413$. Eau libre : $1^{\text{g}}296$. Concentration : $\pi = 41,76 \%$; $c = 0,0284$.

Précision des mesures. — Les écarts extrêmes observés dans la mesure de Δp ne dépassent pas $\frac{1}{10}$ m/m d'huile de vase-line, ce qui correspond à moins de $\frac{1}{100}$ m/m de mercure.

L'erreur relative que comportent les mesures de Δp , en solution concentrée, est de l'ordre de 0,5 à 1 %. Ce résultat est sensiblement modifié par l'erreur qui correspond au dosage final, car une différence de l'ordre de $\frac{1}{200}$ dans la valeur de la concentration entraîne pour Δp un écart qui, d'après mes expériences peut atteindre jusqu'à 1 %. La précision obtenue, dans, la valeur de Δp est, en définitive, d'environ 2 % pour les solutions concentrées ; l'erreur relative sur p est bien plus faible. Pour les solutions étendues, la précision trouvée est moindre, car les valeurs de Δp sont plus faibles.

Résultats obtenus. — Voici la moyenne des résultats trouvés, à 20° C. pour les solutions étudiées :

1. SULFATE DE SOUDE.

Concentrations c	Δp (mm. de mercure)	p (mm. de mercure)
—	—	—
	mm	mm
0,0059	0,20	17,34
0,0108	0,38	17,16
0,0161	0,53	17,01
0,0176	0,60	16,94
0,01965	0,67	16,87
0,0216	0,72	16,82
0,0226	0,76	16,78
0,02465 (C)	0,82 (extr.)	16,72

2. CARBONATE DE SOUDE.

c	Δp	p
—	—	—
	mm	mm
0,0064	0,24	17,30
0,0123	0,44	17,10
0,0197	0,76	16,78
0,0256	0,94	16,60
0,0305	1,13	16,41
0,0312	1,17	16,37
0,0334	1,23	16,31
0,0365 (C)	1,34 (extr.)	16,20

3. CHLORURE DE BARYUM.

c	Δp	p
—	—	—
	mm	mm
0,0076	0,34	17,20
0,0157	0,75	16,79
0,0183	0,85	16,69
0,0217	1,01	16,53
0,0236	1,16	16,38
0,0260	1,37	16,17
0,0284	1,59	15,95
0,03085 (C)	1,74 e(xtr.)	15,80

4. CHLORURE MANGANEUX.

c	Δp	p
—	—	—
	mm	mm
0,0219	1,14	16,40
0,0398	2,20	15,34
0,0544	3,22	14,32
0,0631	3,93	13,61
0,0786	5,09	12,45
0,0834	5,30	12,24
0,0933	5,94	11,60
0,0982	6,36	11,18
0,1056 (C)	6,76 (extr.)	10,78

5. HYPOSULFITE DE SOUDE.

c	Δp	p
—	—	—
	mm	mm
0,0171	0,63	16,91
0,0310	1,19	16,35
0,0461	2,05	15,49
0,0572	2,60	14,94
0,0663	3,22	14,32
0,0730	3,67	13,87
0,0797 (C)	4,16 (extr.)	13,38

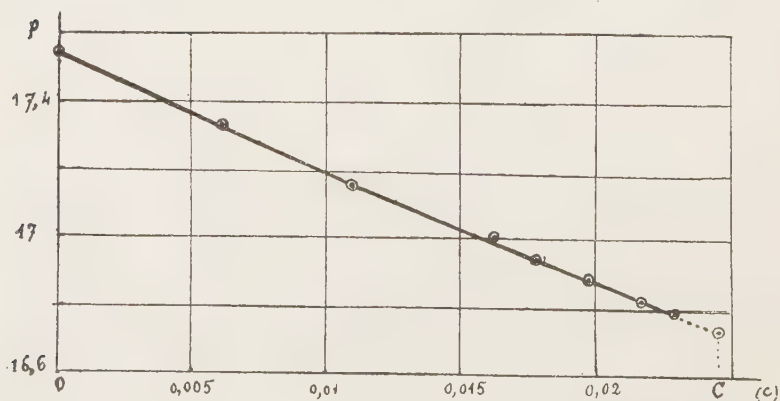


FIG. 31.

Les graphiques $p = f(c)$, ont l'allure représentée par les figures 31 (solutions de sulfate de soude) ou 32 (solutions de chlorure de baryum). Les courbes obtenues, sensiblement rec-

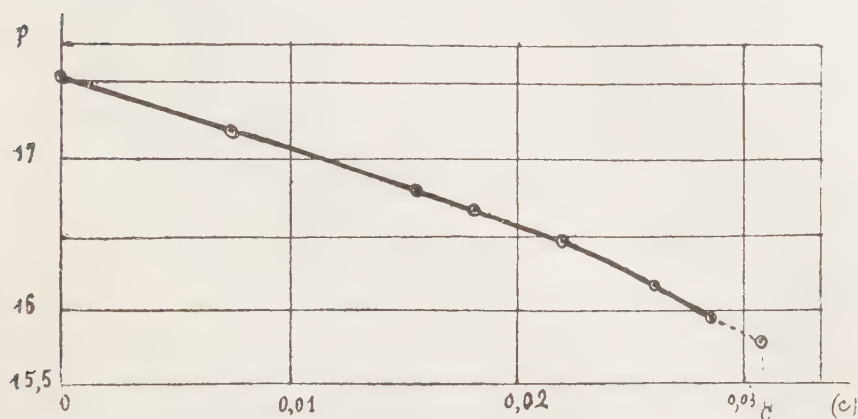


FIG. 32.

tilignes pour les solutions étendues, s'incurvent ensuite légèrement vers le haut (fig. 31), ou bien vers le bas (fig. 32), dans le cas des solutions concentrées.

CHAPITRE III

Vérification de la loi de solubilité et de ses corollaires.

1^o ÉQUATION DE SOLUBILITÉ

De l'équation de solubilité des hydrates (33), qui s'écrit sous la forme :

$$503 \frac{C}{1 - sC} \cdot \frac{q_c}{T^2} - \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{dC}{dT} = 0$$

tirons la valeur de la chaleur de dissolution limite q_c . Nous avons :

$$q_c = \frac{(1 - sC) \cdot T^2}{503 C} \cdot \left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_T \cdot \frac{dC}{dT}$$

Pour vérifier l'équation 33, il suffit de comparer la valeur de q_c , calculée à partir de cette relation, à la valeur donnée par les mesures calorimétriques. Le terme $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C} \right)_{20^\circ}$ a été calculé à l'aide des mesures tonométriques, en prenant la moyenne des nombres trouvés en considérant, d'une part la solution saturée, et de l'autre deux ou trois solutions voisines de la saturation. Les mesures de solubilité concernant les hydrates étudiés, étant assez resserrées au voisinage de 20° , on peut déterminer convenablement la pente $\frac{dC}{dT}$ de la tangente menée aux courbes de solubilité $C = f(T)$, par le point d'abscisse $t = 20^\circ$.

CARBONATE DE SOUDE. $\text{CO}^3\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$. — Les solubilités ont été déterminées à la température ordinaire par Mulder [95], Epple [96]. On a : $C_{10^\circ} = 0,0214$; $C_{15^\circ} = 0,0280$; $C_{20^\circ} = 0,0365$; $C_{25^\circ} = 0,0507$; $C_{30^\circ} = 0,0694$.

Par suite $C_{20^\circ} = 0,0365$; $\frac{dC}{dT}_{(20^\circ)} = 0,00205$.

Des mesures des tensions de vapeur relatives aux solutions concentrées, on tire : $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C}\right)_{20^\circ} = -2,22$. Par suite : $q_C(20^\circ)$ calc. = $-13^{\text{cal}}31$. J'ai trouvé, à 19° : $q_C = -13^{\text{cal}}38$. L'écart entre ces valeurs de q_C est à peine supérieur à $\frac{1}{200}$.

SULFATE DE SOUDE. $\text{SO}^4\text{Na}^2.10\text{H}^2\text{O}$. — Les mesures de solubilité effectuées au voisinage de 20° par Læwel [97], Berkeley [98] ont donné les résultats suivants : $C_{15^\circ} = 0,01673$; $C_{15.665^\circ} = 0,01783$; $C_{17.94^\circ} = 0,02121$; $C_{18^\circ} = 0,0213$; $C_{20^\circ} = 0,02465$; $C_{24.9^\circ} = 0,0351$; $C_{25^\circ} = 0,0355$.

D'où : $C_{20^\circ} = 0,02465$; $\frac{dC}{dT}_{(20^\circ)} = 0,00179$.

Les mesures tonométriques m'ont donné au voisinage de la saturation : $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C}\right)_{20^\circ} = -1,80$. En portant ces valeurs dans l'expression de q_C , on trouve : $q_C(20^\circ) = -16^{\text{cal}}78$. D'autre part, q_C mesuré à 19° est égal à $-16^{\text{cal}}68$. La différence entre ces résultats est inférieure à $\frac{1}{100}$.

CHLORURE DE BARYUM. $\text{Cl}^2\text{Ba}.2\text{H}^2\text{O}$. — Des travaux de Mulder [99], on déduit : $C_{10^\circ} = 0,0288$; $C_{15^\circ} = 0,0297$; $C_{20^\circ} = 0,03085$; $C_{25^\circ} = 0,03157$; $C_{30^\circ} = 0,0330$. D'où : $C_{20^\circ} = 0,03085$; $\frac{dC}{dT}_{(20^\circ)} = 0,000215$. Les mesures tonométriques donnent : $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C}\right)_{20^\circ} = -4,63$. Par suite : $q_C(20^\circ)$ calc. = $-5^{\text{cal}}18$. Et q_C mesuré à $19^\circ = -5^{\text{cal}}10$. La différence obtenue est de $1,6\%$ environ.

HYPOSULFITE DE SOUDE. $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2.5\text{H}^2\text{O}$. — Les mesures de Taylor [100], Young et Burke [101] donnent : $C_{10^\circ} =$

0,0680 ; $C_{45^{\circ}} = 0,0740$; $C_{20^{\circ}} = 0,07982$; $C_{25^{\circ}} = 0,0865$; $C_{30^{\circ}} = 0,0964$. D'où : $C_{20^{\circ}} = 0,0798$; $\frac{dC}{dT}_{(20^{\circ})} = 0,0127$. En partant des valeurs obtenues pour les tensions de vapeur, on trouve : $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C}\right)_{20^{\circ}} = -5,18$. Le calcul de q_C donne : $q_C(20^{\circ})$ calc. = $-8^{cal}45$. D'autre part $q_C(20^{\circ})$ mesuré = $-8^{cal}53$. Ces résultats diffèrent de 1 % environ.

CHLORURE MANGANEUX. $Cl^2Mn.4H^2O$. — Dawson et Williams [102], Richards et Wrede [103] ont donné les solubilités suivantes : $C_{40^{\circ}} = 0,0974$; $C_{45^{\circ}} = 0,1013$; $C_{20^{\circ}} = 0,10565$; $C_{25^{\circ}} = 0,1105$; $C_{30^{\circ}} = 0,1154$. Par suite : $C_{20^{\circ}} = 0,10565$; $\frac{dC}{dT}_{(20^{\circ})} = 0,000915$. Des valeurs obtenues, à 20° , pour les tensions de vapeur des solutions concentrées, on déduit : $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C}\right)_{20^{\circ}} = -5,65$.

D'où : $q_C(20^{\circ})$ calc. = $-4^{c}82$. $q_C(20^{\circ})$ mesuré = $-4^{c}81$. L'accord de ces nombres est très satisfaisant.

La vérification de l'équation de solubilité, pour les cinq hydrates ci-dessus donne par suite des résultats concordants.

2° COROLLAIRES RELATIFS AUX POINTS ANGULEUX DES COURBES DE SOLUBILITÉ

1^{er} Corollaire : *Point de transition correspondant à deux états allotropiques d'un même hydrate.* — La formule (41), relative aux 2 états allotropiques α et β de l'hydrate $S.sH^2O$, s'écrit :

$$\frac{tga}{tgb} = \frac{q_{C\alpha}}{q_{C\beta}}$$

J'ai vérifié cette relation, à la température de $53^{\circ}3$, pour les sulfates de nickel $SO^4Ni.6H^2O_{\alpha}$ bleu et $SO^4Ni.6H^2O_{\beta}$ vert. Des mesures de solubilité données par Steele et Johnson [104], on tire : $C_{44^{\circ}7} = 0,05584$; $C_{50^{\circ}} = 0,0584$; $C_{53^{\circ}3} = 0,0612$; $C_{60^{\circ}} = 0,0638$; $C_{70^{\circ}} = 0,0691$.

Du graphique ci-après (fig. 33) on déduit :

$tga = 0,0010$; $tgb = 0,00038$; d'où $\frac{tga}{tgb} = 2,63$. D'autre part,

j'ai trouvé : $q_c = -3^{cal}97$; $q_c = -1^{cal}49$. Et $\frac{q_{c\alpha}}{q_{c\beta}} = 2,66$.

La relation 41 est vérifiée à 1,2 % près, environ.

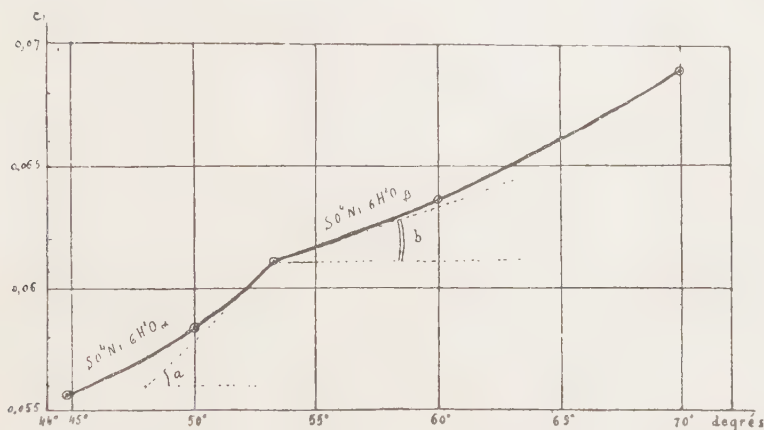


FIG. 33.

2^e Corollaire. *Point anguleux correspondant à deux hydrates distincts : $S.s_1H_2O$ et $S.s_2H_2O$; $s_1 > s_2$.* — Lorsque ce point anguleux est un point de transition, on a la relation 42, qui s'écrit :

$$\frac{tga}{tgb} = \frac{1 - s_2C}{1 - s_1C} \cdot \frac{q_{1C}}{q_{2C}}$$

Cette formule a été vérifiée pour les hydrates $SO^4Ni.7H_2O$ et $SO^4Ni.6H_2O \alpha$ à $31^{o}5$; $SO^4Mn.7H_2O$ et $SO^4Mn.5H_2O$ à 9^o ; $SO^4Na^2.10H_2O$ et SO^4Na^2 à $32^{o}38$.

SULFATES DE NICKEL. $SO^4Ni.7H_2O$ et $SO^4Ni.6H_2O \alpha$ à $31^{o}5$. — Les données de solubilité dues à Steele et Johnson sont les suivantes : $C_{45^o} = 0,0398$; $C_{30^o} = 0,0494$; $C_{31^{o}5} = 0,05038$; $C_{32^{o}3} = 0,05073$; $C_{44^{o}7} = 0,05584$. Du graphique $C = f(T)$, on tire : $tga = 0,00062$; $tgb = 0,000414$; $\frac{tga}{tgb} = 1,497$; en outre j'ai trouvé : $q_{1C} = -5^{cal}41$; $q_{2C} = -3^{cal}93$. Le 2^e membre de la formule 42 est égal à 1,482. La différence trouvée est de 1 % environ.

SULFATES MANGANEUX. $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 7\text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 5\text{H}^2\text{O}$ à 9° .
 — D'après les mesures de Cottrell [105], on a : $\text{C}_{00} = 0,0633$;
 $\text{C}_{50} = 0,0671$; $\text{C}_9 = 0,0728$; $\text{C}_{150} = 0,0739$; $\text{C}_{200} = 0,0750$.
 La courbe $\text{C} = f(\text{T})$ donne : $\text{tga} = 0,00094$; $\text{tgb} = 0,000338$ et
 $\frac{\text{tga}}{\text{tgb}} = 2,78$. J'ai trouvé $q_{1\text{C}} = -5^{\text{cal}}47$; $q_{2\text{C}} = -2^{\text{cal}}50$.

Le 2^e membre de la relation 42 est égal à 2,80. La différence est inférieure à 1 %.

SULFATES DE SOUDE. $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10\text{H}^2\text{O}$ et SO^4Na^2 anhydre à $32^{\circ}38$. — Richards et Wells [106] ont donné les solubilités suivantes : $\text{C}_{27^{\circ}65} = 0,0432$; $\text{C}_{28^{\circ}76} = 0,0473$; $\text{C}_{300} = 0,0507$;
 $\text{C}_{30^{\circ}75} = 0,0546$; $\text{C}_{31^{\circ}84} = 0,0600$; $\text{C}_{31^{\circ}95} = 0,0608$; $\text{C}_{32^{\circ}38} = 0,06286$;
 $\text{C}_{33^{\circ}05} = 0,0626$; $\text{C}_{38^{\circ}45} = 0,0614$. On en déduit : $\text{tga} = 0,00407$;
 $\text{tgb} = 0,00026$; $\frac{\text{tga}}{\text{tgb}} = -15,5$. D'autre part : $q_{1\text{C}} = -16^{\text{cal}}59$;
 $q_{2\text{C}} = 2^{\text{cal}}90$. Le 2^e membre de l'équation 42 est égal à $-15,31$.
 Différence : 1,33 % environ.

3^e Corollaire : *Point cryohydratique (hydrate $\text{S} \cdot \text{sH}^2\text{O} + \text{glace}$).*

On obtient, pour ce point la relation 43, qui s'écrit :

$$\frac{\text{tga}}{\text{tgb}} = - \frac{\text{C}}{1 - \text{sC}} \cdot \frac{q_{\text{C}}}{q'_{\text{C}}}$$

J'ai vérifié cette égalité pour le sel de Glauber, le carbonate de soude à 10 molgs d'eau et pour le sulfate de nickel heptahydraté dont les températures eutectiques sont respectivement : — $1^{\circ}286$, — $2^{\circ}1$ et — $4^{\circ}15$. Pour ces trois hydrates, les chaleurs de dissolution limites, entre 1° et 20° ou 30° , varient avec la température, suivant une loi sensiblement linéaire. Une légère extrapolation du graphique $q_{\text{C}} = f(\text{T})$, au-dessous de 1° , jusqu'au point d'eutexie, donne très approximativement la chaleur limite à cette dernière température. Quant à la chaleur limite q'_{C} , de la molg de glace, à la température eutectique te° , elle est égale à la chaleur de fusion moléculaire Fe de la glace à te° , augmentée de la chaleur différentielle de dilution l_{C} , de la solution saturée à cette même température. La chaleur moléculaire de fusion de la glace,

Fe, au point cryohydratique peut se calculer en fonction de sa valeur Fo à 0°. Désignons par Γ_1 et Γ_2 les capacités calorifiques moléculaires de la glace et de l'eau, au voisinage de zéro degré. On peut écrire :

$$Fe = Fo + te (\Gamma_2 - \Gamma_1) \quad (65)$$

Γ_1 étant inférieur à Γ_2 , le 2^e terme du second membre de cette égalité est positif. Par suite : $Fe > Fo$.

La chaleur de fusion moléculaire de la glace diminue de $\Gamma_2 - \Gamma_1$ calories par degré d'échauffement, au voisinage du point eutectique. Cette dernière relation a été vérifiée par Petterson [107], dans le cas de l'eau et du phosphore. Prenons pour Fo la valeur $Fo = -79^{\text{cal}}_{\text{g}} \times 18 = -1^{\text{cal}}_{\text{kg}}434$, moyenne des résultats obtenus récemment par Smith [108], Dickinson et Osborne [109]. D'après les mesures de Person [110], la chaleur spécifique de la glace au voisinage de zéro degré, est sensiblement égale à $0^{\text{cal}}_{\text{g}}$. Par suite $\Gamma_1 = 9^{\text{cal}}$. La formule précédente devient :

$$Fe = -1,434 + 0,009 te \quad \text{cal. kg} \quad (66)$$

La chaleur différentielle de dilution de la solution saturée ne pouvant être mesuré au-dessous de zéro degré, on détermine l_c à te^0 en extrapolant légèrement les courbes $l_c = f(T)$ qui représentent les valeurs obtenues pour cette grandeur à différentes températures.

SO⁴Na².10H²O + glace (1°286) (de Coppet). — Les données concernant la solubilité du sulfate de soude au voisinage de zéro degré sont dues à de Coppet [111], Raoult [112], Loomis [113]. On a : $C_{(-1^{\circ}286)} = 0,00591$; $C_{(-0^{\circ}814)} = 0,0036$; $C_{(-0^{\circ}624)} = 0,00258$; $C_{(-0^{\circ}28)} = 0,001056$; $C_{0^{\circ}} = 0,00636$; $C_{5^{\circ}} = 0,00811$. Du graphique $C = f(T)$, on tire : $tg\alpha$ (hydrate) = 0,00034 ; $tg\beta$ (glace) = - 0,00459.

D'où : $\frac{tg\alpha}{tg\beta} = - 0,0741$.

D'autre part : $q_c = - 17^{\text{cal}}_{\text{g}}$ (hydrate) ; q'_c (glace) = $Fe + l_c$.

Or : $Fe = -1,435 + 0,009 \times 1,286 = -1^{cal}423$. J'ai trouvé pour l_c les valeurs suivantes : — $0^{cal}0058$ à 1° , — $0^{cal}0133$ à 12° , — $0^{cal}017$ à 19° , — $0^{cal}028$ à 31° . Par extrapolation on trouve : $l_{c(-1^{cal}286)} = -0^{cal}004$. D'où $q'_c = -1^{cal}427$. Le 2^e membre de la formule (43) a pour valeur — 0,0751. La différence des 2 membres est de 1,33 % environ.

$CO^3Na^2.10^2HO + \text{glace} (-2^\circ1)$ (Guthrie). — Les mesures de solubilités de Guthrie [114], de Coppet [115], Mulder [116], donnent : $C_{(-2^\circ1)} = 0,0107$; $C_{(-1^{cal}085)} = 0,00847$; $C_{(-0^{cal}834)} = 0,0036$; $C_{(-0^{cal}442)} = 0,0018$; $C_{(-0^{cal}232)} = 0,0009$; $C_{0^o} = 0,01206$; $C_{8^o} = 0,0161$.

Par suite $tg\alpha$ (hydrate) = 0,00075 ; $\frac{tg\beta}{tg\alpha}$ (glace) = — 0,0063 ;

Et $\frac{tg\alpha}{tg\beta} = -0,119$.

D'autre part : q_c (hydrate) = — $13^{cal}87$.

Fe (glace) = — $1^{cal}416$; l_c est égal à — $0^{cal}013$ à 1° , — $0^{cal}027$ à 12° , — $0^{cal}039$ à 19° .

Par extrapolation, on a : $l_c = -0^{cal}009$ à — $2^\circ1$. D'où l'on tire : $q'_c = -1^{cal}425$. Le 2^e membre de la relation 43 est égal à — 0,117.

L'écart des résultats est voisin de 1,7 %.

$SO^4Ni.7H^2O + \text{glace} (-4^\circ15)$ (Steele et Johnson). — D'après Steele et Johnson, Rüdorff [117], on a, pour les solubilités : $C_{(-4^\circ15)} = 0,031$; $C_{(-2^\circ95)} = 0,025$; $C_{(-1^{cal}084)} = 0,0186$; $C_{(-1^{cal}284)} = 0,0121$; $C_{(-0^{cal}779)} = 0,00685$; $C_{-1^{cal}06} = 0,0169$; $C_{0^o} = 0,0316$; $C_{9^o} = 0,0367$. D'où l'on tire : $tg\alpha$ (hydrate) = 0,00039 ; $tg\beta$ (glace) = — 0,00444. Et $\frac{tg\alpha}{tg\beta} = -0,0878$. En outre q_c (hydrate) = — $3^{cal}19$; Fe (glace) = — $1^{cal}397$; l_c extrapolé à partir des valeurs — $0^{cal}005$ à 1° , + $0^{cal}008$ à 14° , + $0^{cal}009$ à 17° , + $0^{cal}045$ à 31° , est égal à — $0^{cal}012$ à — $4^\circ15$. D'où : $q'_c = -1^{cal}411$. Le 2^e membre de l'équation (43) est égal à — 0,0893 ; les résultats diffèrent de 1,7 % environ.

En définitive, les mesures calorimétriques et tonométriques

que j'ai effectuées, associées aux données des tables de solubilité, donnent une vérification satisfaisante de la loi de solubilité et de ses corollaires, puisque les écarts constatés sont inférieurs à 2 %.

Vérification de l'équation de Kirchhoff relative aux chaleurs différentielles de dilution.

En 1858, Kirchhoff [118] a donné deux relations thermodynamiques approchées, concernant, la 1^{re} la chaleur totale de dissolution d'un sel, et la 2^e la chaleur différentielle de dilution des solutions. La 2^e formule de Kirchhoff s'écrit :

$$l_c = \frac{T^2}{503} \cdot \left(\frac{\partial \log \frac{p}{P}}{\partial T} \right)_c \quad (67)$$

Dans cette relation, l_c est la chaleur différentielle de dilution d'une solution de concentration c , à la température absolue T° , p est la tension de vapeur de cette solution et P la pression maximum de la vapeur d'eau à la même température.

La valeur de a_c déduite de l'équation précédente a pour expression :

$$a_c = \frac{T^2}{503} \cdot \frac{1 - sc}{c} \left(\frac{\partial \log \frac{p}{P}}{\partial T} \right)_c \quad (68)$$

Kirchhoff a cherché à contrôler la formule ci-dessus pour les mélanges d'acide sulfurique et d'eau, en utilisant les valeurs de p et P données par Regnault [119], et les mesures calorimétriques de Favre et Silbermann, Abria, Thomsen. La vérification est assez bonne quand la tension de vapeur du mélange prend une valeur notable ; elle est médiocre quand cette tension est faible.

En 1901, Jüttner [120] a obtenu une vérification quantitative de l'équation de Kirchhoff pour les solutions aqueuses de ClK et de NO^3Na ; pour un grand nombre d'autres solutions, le contrôle est simplement qualitatif.

CAS DES SOLUTIONS DE SULFATE DE SOUDE A 20°. — J'ai vérifié la 2^e équation de Kirchhoff pour les solutions aqueuses de sulfate de soude, au voisinage de 20° C. Des mesures des chaleurs intégrales de dilution, faites à 19° (voir méthode des dilutions intégrales), on peut déduire les valeurs suivantes, pour l_c :

Concentrations	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ h \end{array} \right.$	0,01636 ;	0,01436 ;	0,01226
		61,11 ;	69,67 ;	81,55
	l_c (19°)	—0°013 ;	—0°0125 ;	—0°0117

Les tensions de vapeur des solutions ont été mesurées à 20° (voir mesures tonométriques) ; d'autres mesures, effectuées à 15° et à 25°, m'ont donné les résultats ci-après :

Mesures à 15°	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Concentrations} \\ \text{finales} \\ \text{p. m/m de mercure} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ h \end{array} \right.$	0,0158 ;	0,0127 ;	0,00983
			63,29 ;	78,74 ;	101,72
			12 ^{mm} 45 ;	12 ^{mm} 50 ;	12 ^{mm} 56
Mesures à 25°	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Concentrations} \\ \text{finales} \\ \text{p. m/m de mercure} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ h \end{array} \right.$	0,0169 ;	0,0131 ;	0,01057
			59,17 ;	76,33 ;	94,61
			22 ^{mm} 86 ;	23 ^{mm} 06 ;	23 ^{mm} 18.

Après avoir tracé les graphiques $p = \varphi(h)$, on détermine par intrapolation, les tensions de vapeur pour les trois concentrations indiquées dans le tableau ci-dessus des mesures calorimétriques. Les mesures de von Scheel et Heuse donnent pour la vapeur d'eau : $P_{15^{\circ}} = 12 \text{ m/m}79$; $P_{20^{\circ}} = 17 \text{ m/m}54$;

$P_{25^{\circ}} = 23 \text{ m/m}76$. On calcule les valeurs de $\left(\frac{\partial \log \frac{p}{P}}{\partial T} \right)_c$ et on évalue l_c en partant de l'équation de Kirchhoff. J'ai trouvé les résultats ci-dessous :

Concentrations	$\left\{ \begin{array}{l} c \\ h \end{array} \right.$	0,01636 ;	0,01436 ;	0,01226
		61,11 ;	69,67 ;	81,55
	$\left(\frac{\partial \log \frac{p}{P}}{\partial T} \right)_c$	—0,0008 ;	—0,00072 ;	—0,00065
D'où l_c calculé :		—0°0136 ;	—0°0122 ;	—0°011
Différences :		4,6 % ;	2,5 % ;	6,3 %

Pour ces trois concentrations, les écarts constatés entre l_c mesuré et l_c calculé sont compris entre 2,5 et 6,3 % ; la vérification de l'équation de Kirchhoff est assez satisfaisante.

DEUXIÈME PARTIE

SOLUTIONS TERNAIRES

CHAPITRE I

Etude théorique.

La loi de solubilité des hydrates peut être étendue aux solutions aqueuses ternaires de deux sels hydratés $S_1s_1H^2O$ et $S_2.s_2H^2O$, présentant un ion commun.

Dans ce travail, j'examinerai simplement le cas où la solution ternaire saturée laisse déposer, suivant sa concentration, l'un ou l'autre des deux hydrates précédents, ou bien leur mélange.

J'ai considéré, à cet effet, le système sulfate de soude — sulfate de magnésie — eau, à 19° , dont le diagramme de solubilité a été établi par Archibald et Gale [121]. Au voisinage immédiat de cette température, la solution ternaire saturée en sulfate de soude laisse déposer par refroidissement le sel de Glauber $SO^4Na^2.10 H^2O$; si le mélange est saturé en sulfate de magnésie, on obtient, par refroidissement, un dépôt de l'hydrate $SO^4Mg.7 H^2O$; enfin dans le cas de la double saturation, il se dépose un mélange des deux hydrates précédents.

A. — Définitions.

Concentrations des solutions. — Nous désignerons par c_1 et c_2 les concentrations moléculaires en sel, de la solution ternaire,

c'est-à-dire le nombre de molgs de chacun des deux hydrates, correspondant à une molg. d'eau totale. Si le mélange renferme n_1 molgs du 1^{er} sel (sulfate de soude), et n_2 molgs du 2^e sel (sulfate de magnésie), pour N molgs d'eau totale, on a les relations :

$$c_1 = \frac{n_1}{N} \text{ (sulfate de soude)} ; c_2 = \frac{n_2}{N} \text{ (sulfate de magnésie).}$$

Au-dessous de 25°, le diagramme de solubilité du système a l'allure représentée par la figure 34. Aux températures com-

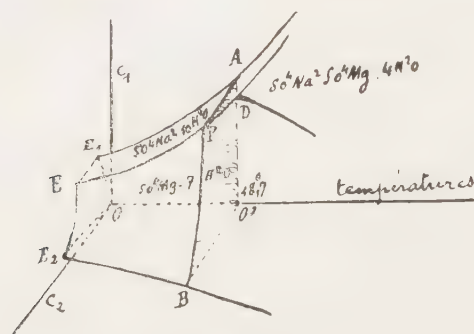


FIG. 34.

prises entre le point d'eutxie (E), et 21°5, les deux nappes de cristallisation des hydrates $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ se coupent suivant la ligne de transition ED ; entre 21°5 et

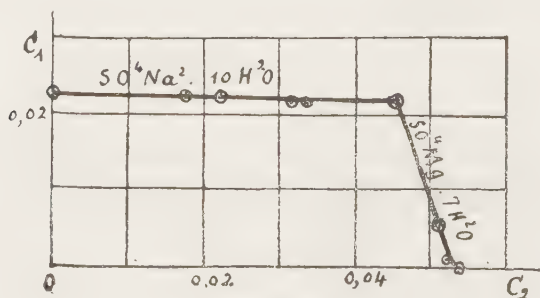


FIG. 35.

29°, ces deux nappes sont séparées par la surface de cristallisation d'un sel double, la blödite ou astrakanite, de formule

$\text{SO}^4\text{Na}^2.\text{SO}^4\text{Mg}.4 \text{ H}^2\text{O}$. L'isotherme APBO', correspondant à la température de $18^{\circ}7$, est représentée par le graphique 35. Désignons par C_1 et C_2 les coordonnées du point anguleux P, qui représentent les concentrations de la solution doublement saturée. D'après les données des auteurs ci-dessus, on a : $C_1 = 0,0221$; $C_2 = 0,0455$.

B, — Grandeurs thermiques de dissolution, dilution et cristallisation.

a) Chaleurs de dissolution.

CHALEURS DIFFÉRENTIELLES. — *La chaleur différentielle de dissolution de chacun des deux hydrates dans la solution de concentrations $c_1 c_2$, à T° , c'est-à-dire la chaleur dégagée, à cette température, par la dissolution de la molg de chaque sel dans un très grand excès de cette solution, est représentée par les notations $q_1(c_1, c_2)$ (sulfate de soude), et $q_2(c_1, c_2)$ (sulfate de magnésie). Les chaleurs limites de dissolution sont désignées par $q_1(c_1, c_2)$ et $q_2(c_1, c_2)$.*

CHALEURS INTÉGRALES. — *La chaleur intégrale de dissolution de l'un des hydrates, pour la concentration $c_1 c_2$, est la chaleur mise en jeu, à T° , en dissolvant la molg de cet hydrate dans la mases de solution aqueuse du 2^e sel, nécessaire pour obtenir un mélange de concentrations $c_1 c_2$. Elle est représentée par les notations $Q_1(c_1, c_2)$, $Q_2(c_1, c_2)$. La molg du 1^{er} sel devra être dissoute dans une solution binaire renfermant $\frac{c_2}{c_1}$ molgs du 2^e hydrate et $\frac{1}{c_1} - s_1$ molgs d'eau totale. De même, la solution employée pour déterminer $Q_2(c_1, c_2)$ devra contenir $\frac{c_1}{c_2}$ molgs du 1^{er} sel et $\frac{1}{c_2} - s_2$ molgs d'eau totale.*

b) Chaleurs de dilution.

CHALEURS DIFFÉRENTIELLES. — *La chaleur différentielle de dilution, $l(c_1, c_2)$, est l'effet thermique produit, à T° , par l'addition*

d'une molg d'eau à un grand excès de solution de concentrations c_1, c_2 .

CHALEURS INTÉGRALES. — Nous désignerons par $D_{(c_1, c_2)}$ la chaleur intégrale de dilution, à T^0 , de la solution de concentrations c_1, c_2 , c'est-à-dire la chaleur dégagée en diluant infiniment une masse de cette solution renfermant une molg d'eau totale. En rapportant cette chaleur à la molg de chacun des hydrates en solution, les effets thermiques correspondants $D_{1(c_1, c_2)}, D_{2(c_1, c_2)}$ ont pour expression :

$$D_{1(c_1, c_2)} = \frac{D}{c_1} (c_1, c_2) ; \quad D_{2(c_1, c_2)} = \frac{D}{c_2} (c_1, c_2) \quad (69)$$

c) Chaleurs d'addition.

La chaleur d'addition $a_{(c_1, c_2)}$, de l'un des hydrates, est la chaleur dégagée, à T^0 , en ajoutant à un grand excès du mélange de concentrations c_1, c_2 , la masse de solution aqueuse du 2^e sel qui, pour cette concentration, correspond à une molg du 1^{er}. Pour déterminer $a_{1(c_1, c_2)}$, cette 2^e solution devra renfermer $\frac{c_2}{c_1}$ molgs du 2^e hydrate et $\frac{1}{c_1} - s_1$ molgs d'eau totale. Pour trouver $a_{2(c_1, c_2)}$, la solution à ajouter au grand excès du mélange de concentrations c_1, c_2 , renfermera $\frac{c_1}{c_2}$ molgs du 1^{er} sel et $\frac{1}{c_2} - s_2$ molgs d'eau totale. La chaleur d'addition n'est donc plus une chaleur de dilution, comme dans le cas des systèmes binaires.

d) Chaleurs de cristallisation.

La chaleur différentielle de cristallisation, à T^0 , de l'un des hydrates dans la solution de concentrations C_1, C_2 , ou C_1, C_2 , légèrement sursaturée de cet hydrate et presque saturée du 2^e sel, est représentée par les notations $k_{1c_1, c_2}, k_{2c_1, c_2}$.

Relations entre ces grandeurs thermiques.

L'application aux solutions ternaires, du principe calorimé-

trique de l'état initial et de l'état final, permet d'établir la plupart des relations suivantes :

EXPRESSION DE $Q_1 (c_1 c_2)$. — Considérons, à T^0 , les systèmes ci-après :

Etat initial. — Une molg du 1^{er} hydrate ; solution binaire renfermant $\frac{c_2}{c_1}$ molgs du 2^e hydrate et $\frac{1}{c_1} - s_1$ molgs d'eau totale. Très grand excès d'eau.

Etat final. — Solution ternaire extrêmement diluée.

On peut passer du 1^{er} au 2^e état par l'une ou l'autre des deux transformations suivantes :

1^o en dissolvant la molg du 1^{er} sel dans la solution donnée ; la concentration devient égale à $c_1 c_2$ et la chaleur dégagée, à T^0 , est $Q_1 (c_1 c_2)$. Diluons infiniment cette solution. Comme elle renferme $\frac{1}{c_1}$ molgs d'eau totale, la chaleur dégagée est $\frac{D}{c_1} (c_1 c_2)$.

2^o on dissout la molg du 1^{er} sel dans l'eau en grand excès. La chaleur dégagée est q_{10} (chaleur de dissolution initiale). On ajoute cette solution infiniment diluée à la solution binaire de concentration $\frac{c_2}{1 - s_1 c_1}$. L'effet thermique produit est très sensiblement égal à $\frac{c_2}{c_1} L_2 \left(\frac{c_2}{1 - s_1 c_1} \right)$, $L_2 \left(\frac{c_2}{1 - s_1 c_1} \right)$ étant la chaleur de dilution intégrale de la solution binaire, rapportée à la molg du 2^e sel. Le principe de l'état initial et de l'état final donne la relation :

$$Q_1 (c_1 c_2) = q_{10} + \frac{c_2}{c_1} L_2 \left(\frac{c_2}{1 - s_1 c_1} \right) - \frac{D}{c_1} (c_1 c_2) \quad (70) ;$$

On a, de même pour le 2^e sel :

$$Q_2 (c_1 c_2) = q_{20} + \frac{c_1}{c_2} L_1 \left(\frac{c_1}{1 - s_2 c_2} \right) - \frac{D}{c_2} (c_1 c_2) \quad (70 \text{ bis}) ;$$

RELATION ENTRE $q (c_1 c_2)$, $Q (c_1 c_2)$ ET $a (c_1 c_2)$. — Soient, à T^0 , les systèmes définis par les états suivants :

Etat initial. — Une molg du 1^{er} sel ; solution binaire renfermant $\frac{c_2}{c_1}$ molgs du 2^e sel et $\frac{1}{c_1} - s_1$ molgs d'eau totale ; grand excès de solution de concentrations $c_1 c_2$.

Etat final. — Très grand excès de solution de concentrations $c_1 c_2$.

Le passage du 1^{er} au 2^e état peut s'effectuer :

a) en dissolvant la molg du 1^{er} hydrate dans la solution binaire. La concentration devient $c_1 c_2$ et la chaleur dégagée est $Q_1 (c_1 c_2)$; en versant ensuite ce mélange dans le grand excès de solution de mêmes concentrations, la chaleur mise en jeu est nulle.

b) en mélangeant les deux solutions ci-dessus ; l'effet thermique produit est $a_1 (c_1 c_2)$; si on dissout ensuite dans ce liquide la molg du 1^{er} sel, la concentration redevient $c_1 c_2$, et la chaleur dégagée est $q_1 (c_1 c_2)$. On a l'égalité :

$$q_1 (c_1 c_2) = Q_1 (c_1 c_2) - a_1 (c_1 c_2) \quad (71)$$

On trouverait de même, pour le 2^e hydrate :

$$q_2 (c_1 c_2) = Q_2 (c_1 c_2) - a_2 (c_1 c_2) \quad (91 \text{ bis})$$

EXPRESSION DE LA CHALEUR D'ADDITION. — Proposons-nous de passer, à T°, du 1^{er} au 2^e état, définis ci-dessous :

Etat initial. — Solution binaire renfermant $\frac{c_2}{c_1}$ molgs du 2^e hydrate et $\frac{1}{c_1} - s_1$ molgs d'eau totale. Grand excès de solution de concentrations $c_1 c_2$, contenant N molgs d'eau totale. Quantité infiniment grande d'eau.

Etat final. — Solution infiniment diluée.

a) ajoutons la 1^{re} solution à la 2^e ; la chaleur dégagée, à T°, est $a_1 (c_1 c_2)$. Le mélange formé renferme $N + \frac{1}{c_1} - s_1$ molgs d'eau totale. Les concentrations obtenues sont, respectivement :

$$c'_1 = \frac{Nc_1^2}{1 + (N - s_1)c_1} ; \quad c'_2 = \frac{c_2(1 + Nc_1)}{1 + (N - s_1)c_1} ;$$

Diluons infiniment ce mélange. L'effet thermique mis en jeu est :

$$(N + \frac{1}{c_1} - s_1) D (c'_1, c'_2).$$

b) Diluons la 1^{re} solution avec l'énorme masse d'eau donnée : la chaleur dégagée est : $\frac{c_2}{c_1} L_2 \left(\frac{c_2}{1 - s_1 c_1} \right)$. Ajoutons la 2^e solution au mélange obtenu, ce qui revient à la diluer infiniment. Chaleur produite : $ND (c_1 c_2)$ cal.

On peut écrire :

$$a_1 (c_1 c_2) = \frac{c_2}{c_1} L_2 \left(\frac{c_2}{1 - s_1 c_1} \right) + ND (c_1 c_2) - (N + \frac{1}{c_1} - s_1) \cdot D (c'_1 c'_2)$$

ou :

$$a_1 (c_1 c_2) = \frac{c_2}{c_1} L_2 \left(\frac{c_2}{1 - s_1 c_1} \right) - \left(\frac{1}{c_1} - s_1 \right) D (c_1 c_2) + \left(N + \frac{1 - s_1 c_1}{c_1} \right) [D (c_1 c_2) - D (c'_1 c'_2)]$$

Or :

$$D (c'_1 c'_2) - D (c_1 c_2) = \Delta D = \frac{\partial D}{\partial c_1} dc_1 + \frac{\partial D}{\partial c_2} dc_2.$$

$$dc_1 = c'_1 - c_1 = \frac{-c_1 (1 - s_1 c_1)}{1 + (N - s_1) c_1}; \quad dc_2 = c'_2 - c_2 = \frac{s_1 c_1 c_2}{1 + (N - s_1) c_1}$$

Par suite :

$$- \left(N + \frac{1 - s_1 c_1}{c_1} \right) \Delta D = (1 - s_1 c_1) \frac{\partial D}{\partial c_1} - s_1 c_2 \frac{\partial D}{\partial c_2}$$

Portons cette valeur dans l'expression de $a_1 (c_1 c_2)$, il vient :

$$a_1 (c_1 c_2) = \frac{c_2}{c_1} L_2 \left(\frac{c_2}{1 - s_1 c_1} \right) - \left(\frac{1 - s_1 c_1}{c_1} \right) \cdot D (c_1 c_2) + (1 - s_1 c_1) \frac{\partial D}{\partial c_1} - s_1 c_2 \frac{\partial D}{\partial c_2} \quad (72)$$

On a, de même :

$$a_2 (c_1 c_2) = \frac{c_1}{c_2} L_1 \left(\frac{c_1}{1 - s_2 c_2} \right) - \frac{1 - s_2 c_2}{c_2} \cdot D (c_1 c_2) \\ + (1 - s_2 c_2) \frac{\partial D}{\partial c_2} - s_2 c_1 \frac{\partial D}{\partial c_1} \quad (72 \text{ bis})$$

AUTRE EXPRESSION DE $q (c_1 c_2)$. — En portant dans la relation (71) les valeurs de $Q_1 (c_1 c_2)$ et de $a_1 (c_1 c_2)$ données par les formules (70) et (72), il vient :

$$q_1 (c_1 c_2) = q_{10} - s_1 D (c_1 c_2) - (1 - s_1 c_1) \frac{\partial D}{\partial c_1} + s_1 c_2 \frac{\partial D}{\partial c_2} \quad (73)$$

De même

$$q_2 (c_1 c_2) = q_{20} - s_2 D (c_1 c_2) - (1 - s_2 c_2) \frac{\partial D}{\partial c_2} + s_2 c_1 \frac{\partial D}{\partial c_1} \quad (73 \text{ bis})$$

Dans ces équations, les dérivées partielles $\frac{\partial D}{\partial c_1}$ et $\frac{\partial D}{\partial c_2}$ sont prises à partir de la solution de concentrations $c_1 c_2$.

Les chaleurs de dissolution limites des deux sels ont pour expression :

$$q_1 (C_1 C_2) = q_{10} - s_1 D (C_1 C_2) - (1 - s_1 C_1) \frac{\partial D}{\partial c_1} + s_1 C_2 \frac{\partial D}{\partial c_2} \quad (74) ;$$

$$q_2 (C_1 C_2) = q_{20} - s_2 D (C_1 C_2) - (1 - s_2 C_2) \frac{\partial D}{\partial c_2} + s_2 C_1 \frac{\partial D}{\partial c_1} \quad (74 \text{ bis}) ;$$

CAS PARTICULIER. — (L'une des concentrations c_1 ou c_2 est nulle).

En faisant $c_1 = 0$, dans l'équation (73), il vient :

$$q_1 (0 c_2) = q_{10} - s_1 D (0 c_2) - \frac{\partial D}{\partial c_1} + s_1 c_2 \frac{\partial D}{\partial c_2}$$

Or $D (0 c_2)$ étant la chaleur de dilution intégrale de la solution binaire $(0 c_2)$ rapportée à une molg d'eau totale, on peut écrire :

$$D (0 c_2) = c_2 L_2 (c_2).$$

en appelant $L_2 (c_2)$ la chaleur de dilution intégrale de cette solution rapportée à la molg d'hydrate. Par suite :

$$q_{1(o,c_2)} = q_{1_0} - s_1 c_2 L_2(c_2) - \frac{\partial D}{\partial c_1} + s_1 c_2 \frac{\partial D}{\partial c_2} \quad (75)$$

et

$$q_{2(o,c_1)} = q_{2_0} - s_2 c_1 L_1(c_1) - \frac{\partial D}{\partial c_2} + s_2 c_1 \frac{\partial D}{\partial c_1} \quad (75 \text{ bis})$$

Les dérivées partielles sont prises à partir de la concentration $o.c_2$ (formule 75) et $o.c_1$ (formule 75 bis).

EXPRESSION DE LA CHALEUR DIFFÉRENTIELLE DE CRISTALLISATION. — La chaleur différentielle de cristallisation de l'un des hydrates, dans une solution faiblement sursaturée de ce sel et presque saturée de l'autre hydrate, est sensiblement égale à la chaleur de dissolution limite du sel considéré, changée de signe : On a les relations :

$$k_1(C_1 C_2) \neq - q_1(C_1 C_2) \quad (76)$$

$$k_2(C_1 C_2) \neq - q_2(C_1 C_2) \quad (76 \text{ bis}).$$

EQUATIONS DE SOLUBILITÉ. — Proposons-nous tout d'abord de déterminer l'équation de solubilité de chacun des hydrates $S_{1s_1}H^2O$ et $S_{2s_2}H^2O$, dans une solution ternaire, au voisinage immédiat de la double saturation, à la température absolue T^0 . Nous reprendrons, à ce sujet, le raisonnement employé dans le cas des solutions binaires (1^{re} partie, chapitre I). Nous avons indiqué que la chaleur V^{cal} , dégagée, à T^0 , en vaporisant une molg d'eau, du sein d'une masse de ce liquide pur, est donnée par la relation (32) :

$$dlogp = - \frac{E}{R} \cdot V \cdot \frac{dT}{T^2} \quad (32).$$

Cette égalité a été obtenue à partir de l'équation de Clapeyron, en négligeant le volume spécifique de l'eau liquide devant celui de la vapeur d'eau saturante et en appliquant à cette dernière la loi des gaz parfaits. Dans cette relation, la pression maximum de la vapeur d'eau, p , à T^0 , dépend uniquement de la température.

Considérons, à T^0 , un grand excès d'une solution ternaire,

saturée du 1^{er} hydrate $S_1 \cdot s_1 H^2O$, et voisine de la saturation pour le 2^e sel. Désignons par C_1 et C_2 les concentrations correspondantes. En vaporisant, à température constante, une molg d'eau, à partir de ce mélange, il se dépose m_1 molgs du 1^{er} hydrate ; on a la relation :

$$m_1 = \frac{C_1}{1 - s_1 C_1 - s_2 C_2} \quad (77)$$

La chaleur dégagée est $V + m_1 k_1 (C_1 C_2)^{cal}$, ou $V - m_1 q_1 (C_1 C_2)$ calories. La formule de Clapeyron donne l'égalité :

$$d \log p = - \frac{E}{R} \frac{[V - m_1 q_1 (C_1 C_2)]}{T^2} . dT \quad (78)$$

Dans cette équation, la tension de vapeur p de la solution dépend à la fois de C_1 et de T , la concentration C_2 étant supposée constante. On a l'égalité :

$$d \log p = \left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1} \right)_{(T, C_2)} . dC_1 + \left(\frac{\partial \log p}{\partial T} \right)_{(C_1, C_2)} . dT \quad (79).$$

Identifiant les deuxièmes membres des formules 78 et 79 et retranchant de la relation obtenue la formule 32, il vient :

$$\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1} \right)_{(T, C_2)} . dC_1 = \frac{E}{R} . m_1 . \frac{q_1 (C_1 C_1)}{T^2} . dT.$$

Remplaçant dans cette égalité $\frac{E}{R}$ par 503, et m_1 par sa valeur donnée par la formule 77, on a :

$$\frac{503}{T^2} \cdot \frac{C_1}{1 - s_1 C_1 - s_2 C_2} \cdot q_1 (C_1 C_2) = \left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1} \right)_{(T, C_2)} \cdot \frac{dC_1}{dT} \quad (80)$$

Cette égalité représente l'équation de solubilité du 1^{er} hydrate, à T° . On trouverait de même pour le 2^e sel :

$$\frac{503}{T^2} \cdot \frac{C_2}{1 - s_1 C_1 - s_2 C_2} \cdot q_2 (C_1 C_2) = \left(\frac{\partial \log p}{\partial C_2} \right)_{(T, C_1)} \cdot \frac{dC_2}{dT} \quad (81)$$

Divisons ces deux égalités membre à membre ; nous obtenons l'équation :

$$\frac{C_1 \cdot q_1 (C_1 \ C_2)}{C_2 \cdot q_2 (C_1 \ C_2)} = \frac{\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1} \right)_{(T, C_2)} \frac{dC_1}{dT}}{\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_2} \right)_{(T, C_1)} \frac{dC_2}{dT}} \quad (82)$$

qui traduit la solubilité des deux hydrates le long de la ligne de transition E D (fig. 34).

CHAPITRE II

Etude expérimentale d'un mélange ternaire.

Pour vérifier les équations de solubilité (80), (81), (82), dans le cas des hydrates $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Mg} \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$, à 19° , il faut connaître les grandeurs suivantes :

1° les concentrations C_1 et C_2 de la solution doublement saturée, à cette température. J'utiliserai les données d'Archibald et Gale : $C_1 = 0,0221$, $C_2 = 0,0445$, correspondant à la température de $18^\circ 7$;

2° les chaleurs de dissolution limites, $q_{1(C_1 C_2)}$ et $q_{2(C_1 C_2)}$, des deux hydrates vers 19° ;

3° la variation de la solubilité $\frac{dC}{dT}$ de chacun des sels avec la température, au voisinage de 19° , la concentration du 2^e sel restant fixe et voisine de la valeur donnée par les auteurs précédents;

4° la pression de vapeur, à 19° , des mélanges ternaires suivants :

- a) de deux solutions de concentration C_2 fixe et voisine de 0,045 et dont les concentrations C_1 sont différentes et assez rapprochées de 0,022;
- b) de deux autres solutions de concentration C_1 fixe et voisine de 0,022 et dont les teneurs C_2 sont inégales et assez rapprochées de 0,04.

Ces données permettent de déterminer les dérivées partielles $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1}\right)_{(T, C_2)}$ et $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_2}\right)_{(T, C_1)}$, au voisinage de la double saturation, à 19° .

J'ai dû par suite effectuer trois séries de mesures : mesures

calorimétriques, déterminations des solubilités et des tensions de vapeur.

1^o MESURES CALORIMÉTRIQUES [122]

Les recherches calorimétriques effectuées sur le système sulfate de soude-sulfate de magnésie-eau, vers 19°, comprennent, en 1^{er} lieu, des mesures de chaleurs spécifiques des solutions, puis des déterminations des chaleurs de dissolution limites des deux hydrates $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Mg} \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$.

A. — Chaleurs spécifiques des solutions.

La méthode « calorifère » décrite précédemment, m'a permis de déterminer, entre 19° et 23°, les chaleurs spécifiques moyennes des solutions ternaires du système considéré.

J'ai étudié, à cet effet, deux groupes de solutions :

1^{er} GROUPE. — Solutions de concentration fixe en sulfate de magnésie ($C_2 = 0,0455$) et dont la concentration c_1 , en sulfate de soude, varie de zéro à $C_1 = 0,0221$.

2^e GROUPE. — Solutions de concentration fixe en sulfate de soude ($C_1 = 0,0221$) et dont la teneur c_2 en sulfate de magnésie, croît de 0 à $C_2 = 0,0455$.

Voici les résultats obtenus :

Solutions du 1 ^{er} groupe ($C_2 = 0,0455$)	$\left\{ \begin{array}{l} c_1 \\ \gamma \text{ moy. (19°-23°)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0221 \quad ; \quad 0,0207 \quad ; \quad 0,0165 \quad ; \quad 0,0124 \\ 0,748 \quad \quad ; \quad 0,750 \quad \quad ; \quad 0,753 \quad \quad ; \quad 0,758 \end{array} \right.$
Solutions du 1 ^{er} groupe ($C_2 = 0,0455$)	$\left\{ \begin{array}{l} c_1 \\ \gamma \text{ moy. 19°-23°)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,00828 \quad ; \quad 0,00414 \quad ; \quad 0 \\ 0,762 \quad \quad ; \quad 0,770 \quad \quad ; \quad 0,776 \end{array} \right.$
Solutions du 2 ^e groupe ($C_1 = 0,0221$)	$\left\{ \begin{array}{l} c_2 \\ \gamma \text{ moy. (19°-23°)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0455 \quad ; \quad 0,0414 \quad ; \quad 0,0372 \quad ; \quad 0,0331 \\ 0,748 \quad \quad ; \quad 0,753 \quad \quad ; \quad 0,764 \quad \quad ; \quad 0,769 \end{array} \right.$
Solutions du 2 ^e groupe ($C_1 = 0,0221$)	$\left\{ \begin{array}{l} c_2 \\ \gamma \text{ moy. (19°-23°)} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0248 \quad ; \quad 0,0165 \quad ; \quad 0,0083 \quad ; \quad 0 \\ 0,791 \quad \quad ; \quad 0,810 \quad \quad ; \quad 0,838 \quad \quad ; \quad 0,870 \end{array} \right.$

Ces deux séries de mesures sont représentées par le graphique ci-contre (fig. 36). Les résultats trouvés sont convenablement

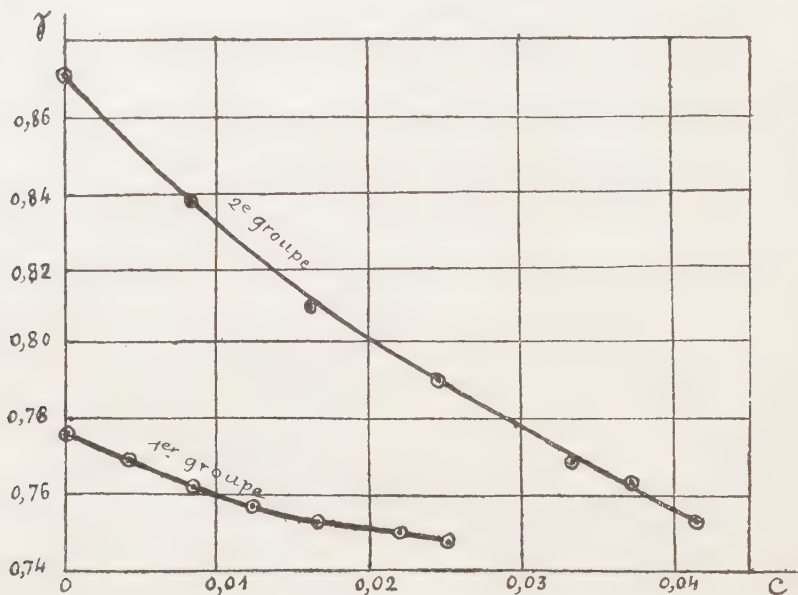


FIG. 36.

traduits par une relation de la forme : $\gamma = \frac{a_1 c_1 + a_2 c_2 + 1}{b_1 c_1 + b_2 c_2 + 1}$, généralisation aux systèmes ternaires de la formule (44) : $\gamma = \frac{ac + 1}{bc + 1}$, de M. Mathias, concernant les chaleurs spécifiques des solutions aqueuses binaires. Considérons en effet une solution ternaire renfermant 1 molg d'eau, c_1 et c_2 molgs des deux sels. Désignons par M_1 , M_2 les masses moléculaires des deux sels, et par m celle de l'eau. Soient γ la chaleur spécifique de la solution, γ_0 celle du solvant, γ_1 et γ_2 celle des deux sels supposés à l'état liquide. La loi des mélanges de Wœstyn donne la relation :

$$\gamma (M_1 c_1 + M_2 c_2 + m) = M_1 \gamma_1 + M_2 \gamma_2 + m \gamma_0.$$

Posons : $\gamma_1 = \frac{\alpha_1}{M_1} \gamma_0$; $\gamma_2 = \frac{\alpha_2}{M_2} \gamma_0$. Il vient :

$$\gamma (M_1 c_1 + M_2 c_2 + m) = (\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + m) \gamma_0.$$

D'où :
$$\gamma = \frac{\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + m}{M_1 c_1 + M_2 c_2 + m} \gamma_0.$$

Le solvant étant de l'eau, $\gamma_0 = 1$; $m = 18$; divisons les 2 termes du rapport $\frac{\alpha_1 c_1 + \alpha_2 c_2 + m}{M_1 c_1 + M_2 c_2 + m}$ par 18, et posons :

$$\frac{\alpha_1}{18} = a_1 ; \frac{\alpha_2}{18} = a_2 ; \frac{M_1}{18} = b_1 ; \frac{M_2}{18} = b_2. \text{ Il vient :}$$

$$\gamma = \frac{a_1 c_1 + a_2 c_2 + 1}{b_1 c_1 + b_2 c_2 + 1}.$$

En partant des mesures calorimétriques effectuées par de Marignac sur les solutions binaires de sulfate de soude et de sulfate de magnésie, entre 19° et 24°, M. Mathias a trouvé : $a_1 = 17,641$, $b_1 = 27,278$ (sulfate de soude) ; et $a_2 = 11,481$, $b_2 = 21,043$ pour le sulfate de magnésie. Mes expériences correspondant à peu près aux mêmes limites de température que celles de de Marignac, les valeurs des coefficients données par M. Mathias, conviennent à mes résultats. On a par suite :

$$\gamma \text{ moy. } (19^\circ\text{-}23^\circ) = \frac{17,641 c_1 + 11,481 c_2 + 1}{27,278 c_1 + 21,043 c_2 + 1} \quad (83)$$

Les écarts entre les chaleurs spécifiques mesurées et les résultats donnés par la formule précédente ne dépassent pas 0,003 ; ils sont généralement inférieurs à cette limite.

B. — Chaleurs de dissolution limites.

La chaleur de dissolution limite de chacun des hydrates $\text{SO}^4\text{Na}^2.10 \text{ H}_2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Mg}.7 \text{ H}_2\text{O}$ a été déterminée à 18°-19°, par les trois méthodes suivantes : une méthode directe et deux méthodes indirectes, celle des dilutions et celle de cristallisation.

a) Méthode directe.

PRINCIPE. — Pour trouver la chaleur de dissolution limite $q_1(\text{C}_1 \text{ C}_2)$ du sel de Glauber, on mesure la chaleur différentielle de dissolution $q_1(c_1 \text{ C}_2)$ de ce sel dans les solutions du groupe I

ci-dessus, dont la teneur C_2 en sulfate de magnésie est fixe, et dont la concentration c_1 en sulfate de soude croît de zéro au voisinage de C_1 . Une légère extrapolation du graphique $q_1(c_1 C_2) = f(c_1)$ permet de déterminer la chaleur limite $q_1(C_1 C_2)$.

Pour le sulfate de magnésie $\text{SO}^4\text{Mg} \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$, on opère de la même manière à partir des solutions du 2^e groupe.

Les mesures sont effectuées au calorimètre de Berthelot, suivant la technique décrite en pareil cas, pour les solutions binaires.

RÉSULTATS TROUVÉS: 1) *Mesure de $q_1(C_1 C_2)$. ($\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$).*

Solutions du 1 ^{er} groupe ($C_2 = 0,0455$)	$\left\{ \begin{array}{l} c_1 \\ q_1(c_1 C_2) \end{array} \right.$	0	;	0,00414	;	0,00828	;	0,0124
		—17°10 ; —16°65 ; —16°30 ; —15°97						

Solutions du 1 ^{er} groupe ($C_2 = 0,0455$)	$\left\{ \begin{array}{l} c_1 \\ q_1(c_1 C_2) \end{array} \right.$	0,0165 ;	0,0207 ;	0,0221 (C_1)
		—15°72 ; —15°51 ; —15°44 $\frac{2}{3}$ ($q_1(C_1 C_2)$ extrap.		

La chaleur initiale q_{1_0} (à 19°) est égale à — 18^{cal}76.

2) *Mesure de $q_2(C_1 C_2)$. ($\text{SO}^4\text{Mg} \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$).*

Solutions du 2 ^e groupe ($C_1 = 0,0221$)	$\left\{ \begin{array}{l} c_2 \\ q_2(C_1 c_2) \end{array} \right.$	0	;	0,0083 ;	0,0165 ;	0,0248 ;	0,0331
		—3°52 ; —4°01 ; —4°43 ; —4°70 ; —4°91					

Solutions du 2 ^e groupe ($C_1 = 0,0221$)	$\left\{ \begin{array}{l} c_2 \\ q_2(C_1 c_2) \end{array} \right.$	0,0372 ;	0,0414 ;	0,0455 (C_1)
		—4°97 ; —5°03 ; —5°08 ($q_2(C_1 C_2)$ extrap.		

La chaleur initiale q_{2_0} (à 19°) est égale à — 3°87.

On a par suite :

$$q_1(C_1 C_2) = -15^{\text{cal}}44 ; q_2(C_1 C_2) = -5^{\text{cal}}08.$$

b) Méthode des dilutions.

PRINCIPE. — Elle est basée sur l'application des formules 5 et 5 bis. On a, pour $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}^2\text{O}$:

$$q_1(C_1 C_2) = q_{1_0} - s_1 D(C_1 C_2) - (1 - s_1 C_1) \frac{\partial D}{\partial c_1} + s_1 C_2 \frac{\partial D}{\partial c_2}$$

Et pour $\text{SO}^4\text{Mg} \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$:

$$q_2 (\text{C}_1 \text{C}_2) = q_{2_0} - s_2 \text{D} (\text{C}_1 \text{C}_2) - (1 - s_2 \text{C}_2) \frac{\partial \text{D}}{\partial c_1} + s_2 \text{C}_1 \frac{\partial \text{D}}{\partial c_1}$$

Pour déterminer les chaleurs limites, il suffit de mesurer la chaleur de dissolution initiale de chaque hydrate, ainsi que les chaleurs intégrales de dilution de la solution doublement saturée (concentration $\text{C}_1 \text{C}_2$), et de deux autres solutions de concentrations $c_1 \text{C}_2$ et $\text{C}_1 c_2$, c_1 et c_2 étant voisins de C_1 et C_2 . On peut dès lors calculer les dérivées partielles $\frac{\partial \text{D}}{\partial c_1}$ et $\frac{\partial \text{D}}{\partial c_2}$. Ces dilutions ont été réalisées au calorimètre de Berthelot, d'après le procédé employé pour les solutions binaires.

RÉSULTATS TROUVÉS.

Concentrations des solutions

c_1	c_2	D	D_1	D_2
0,0242 (C_1) ; 0,0455 (C_2)		— 0°0242	— 1°00	— 0°53
0,0221 (C_1) ; »		— 0,01635	— 0,78	— 0,36
0,0207 ; »		— 0,0118	— 0,49	— 0,26
0,0221 C_1) ; 0,0414		— 0,0207	— 0,93	— 0,50

D'où :

$$\text{D}(\text{C}_1 \text{C}_2) = - 0°01635 ; \frac{\partial \text{D}}{\partial c_1} = - 3,4 ; \frac{\partial \text{D}}{\partial c_2} = 1,06.$$

On a, en outre :

$$q_{1_0} = 18°76 ; q_{2_0} = - 3°87.$$

Par suite :

$$q_1 (\text{C}_1 \text{C}_2) = - 18°76 + 0°16 + 2°65 + 0°48 = - 15°47$$

(méthode directe : — 15°44).

$$q_2 (\text{C}_1 \text{C}_2) = - 3°87 + 0°11 - 0°72 - 0°53 = - 5°01$$

(méthode directe : — 5°08).

c) Méthode de cristallisation.

Pour mesurer la chaleur différentielle de cristallisation $k_1 (\text{C}_1 \text{C}_2)$, du sel de Glauber, j'ai utilisé une solution faiblement sursaturée, à 18°7 en sulfate de soude ($\text{C}_1 = 0,0242$), et non

saturée en sulfate de magnésie ($C_2 = 0,0414$). En ajoutant au liquide quelques germes cristallins de l'hydrate $\text{So}^4\text{Na}^2.10 \text{H}^2\text{O}$, j'ai obtenu un dépôt de ce sel. J'ai trouvé pour l'effet thermique de cristallisation : $k_1(\mathcal{C}_1 C_2) = 15^{\text{cal}}14$. Dans le cas du sulfate de magnésie, les concentrations de la solution étudiée étaient respectivement : $C_1 = 0,0207$, et $C_2 = 0,0466$; la cristallisation de $\text{So}^4\text{Mg}.7 \text{H}^2\text{O}$, provoquée à l'aide d'un petit cristal de cet hydrate, m'a donné : $k_2(C_1 C_2) = 5^{\text{cal}}12$.

Les valeurs des chaleurs de dissolution limites des deux hydrates, obtenues par les 3 méthodes précédentes, présentent par suite un accord satisfaisant.

2^o MESURES DE SOLUBILITÉS

Pour déterminer la variation de solubilité $\frac{dC}{dT}$, de chacun des hydrates, avec la température, au voisinage de la double saturation, vers 19° , j'ai employé la méthode thermométrique utilisée par Mondain-Monval [123] dans l'étude des systèmes eau-nitrates de sodium et d'ammonium, eau-chlorures de sodium et d'ammonium.

PRINCIPE. — Soit à trouver le rapport $\frac{dC_1}{dT}$, dans le cas du sel de Glauber vers $18^\circ 7$. On prépare une solution de composition connue, légèrement sursaturée en sulfate de soude à cette dernière température, mais dont la teneur en sulfate de magnésie est un peu inférieure à la valeur $C_2 = 0,0455$ qui correspond à la double saturation. Soient C'_1 et c_2 les concentrations du mélange employé. Ce dernier est soumis à un refroidissement lent et on note la température de cristallisation commençante, t_1 , du sulfate de soude. On recommence l'expérience avec une solution de même concentration c_2 en sulfate de magnésie, mais dont la teneur C''_1 en sulfate de soude est légèrement inférieure à la concentration C_1 de ce sel au point double. Soit t'_1 la nouvelle température de cristallisation commençante du sel de Glauber. On a la relation :

$$\frac{dC_1}{dT} = \frac{C'_1 - C''_1}{t_1 - t'_1}$$

On opère d'une manière analogue dans le cas du sulfate de magnésie en partant de deux solutions dont le taux c_1 qui est le même est inférieur à C_1 et dont les teneurs C'_2 et C''_2 voisines de C_2 encadrent cette dernière. On a de même :

$$\frac{dC_2}{dT} = \frac{C'_2 - C''_2}{t_2 - t'_2}$$

t_2 et t'_2 étant les températures de cristallisation commençante du sel $\text{So}^4\text{Mg}.7\text{H}^2\text{O}$.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un Dewar non argenté de 220 cm³, on introduit environ 100 cm³ de la solution em-

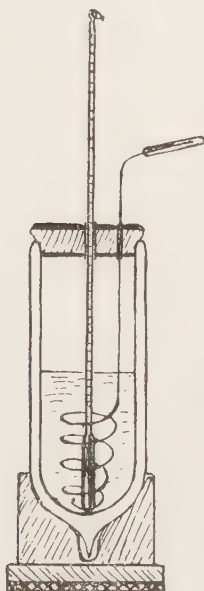


FIG. 37.

ployée. Ce vase est fermé par un bouchon de liège percé de deux orifices pour le passage, à frottement doux, du thermomètre et de l'agitateur (fig. 37).

J'ai utilisé un thermomètre calorimétrique Rhône-Poulenc au $\frac{1}{50}$ de degré, gradué de 14° à 23°. L'agitateur est constitué

par un fil de nickel enroulé en spirale à sa partie inférieure et terminé vers le haut, par une petite poignée isolante. Ce fil traverse exactement un petit tube-glissière en laiton fixé sur le bouchon du Dewar ; on évite ainsi d'entraîner, pendant l'agitation, des particules de liège dans le liquide. Le bouchon est recouvert sur ses deux faces supérieure et inférieure, d'une couche de golaz de façon à réduire autant que possible l'évaporation. Le Dewar est fixé sur un support en liège lesté à sa base par une plaque de plomb. La température initiale de la solution dépasse d'environ 2° la température présumée, de cristallisation commençante, t° . On introduit le Dewar ainsi équipé dans un bocal de verre contenant de l'eau que l'on maintient à 3° - 4° environ au-dessous de t° , par immersion de petits fragments de glace. La différence des températures de la solution et de l'enceinte est par suite de l'ordre de 5° - 6° environ. On agite régulièrement le mélange ternaire en donnant par exemple une vingtaine de coups d'agitateur par minute, et on suit toutes les minutes les indications du thermomètre. Dans mes expériences, la vitesse du refroidissement était de l'ordre de $0^{\circ}01$, par minute, ce qui permet d'observer nettement la température initiale de dépôt du sel et le palier de cristallisation. Les écarts obtenus, dans deux opérations successives sur une même solution, sont inférieurs à $0^{\circ}01$. Pour éviter tout retard dans la cristallisation, on a soin d'introduire dans la solution, vers le milieu de l'expérience, un petit germe cristallin de l'hydrate qui doit se déposer. La durée de chaque opération est d'environ deux heures.

EXEMPLE : *Détails d'une expérience.* — Voici, à titre d'exemple, la marche de la température, pendant une mesure relative à la cristallisation du sulfate de magnésie heptahydraté, à partir d'une solution sursaturée de ce sel, à $18^{\circ}7$, et de concentrations $C_1 = 0,020$; $C'_2 = 0,047$.

Temps	T _{os}	Temps	T _{os}	Temps	T _{os}
0.....	19°390	11.....	19°282	22.....	19°179
1.....	19°380	12.....	19°274	23.....	19°180
2.....	19°371	13.....	19°262	24.....	19°179
3.....	19°362	14.....	19°251	25.....	19°180
4.....	19°350	15.....	19°240	26.....	»
5.....	19°341	16.....	19°231	27.....	»
6.....	19°330	17.....	19°220	28.....	»
7.....	19°319	18.....	19°210	29.....	»
8.....	19°310	19.....	19°202	30.....	»
9.....	19°300	20.....	19°192	31.....	»
10.....	19°291	21.....	19°183	32.....	»

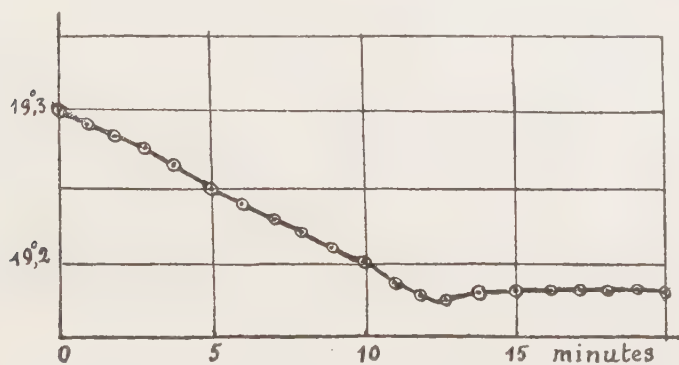


FIG. 38.

Les températures notées à partir de la 9^e minute, sont indiquées en fonction du temps, dans le graphique 38. L'ordonnée du palier de cristallisation correspond à 19°180.

RÉSULTATS TROUVÉS : 1° *Solubilités du sulfate de soude* ($\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$).

Ordonnée du palier
de cristallisation

A) *Solution sursaturée à 18°7 :*

$$\left. \begin{array}{l} \text{Concentrations } \left\{ \begin{array}{l} C'_1 \text{ } 0,024 \\ c_2 \text{ } 0,040 \end{array} \right. \end{array} \right\} 19^{\circ}298$$

B) *Solution presque saturée à 18°7 :*

$$\left. \begin{array}{l} \text{Concentrations } \left\{ \begin{array}{l} C''_1 \text{ } 0,022 \\ c_2 \text{ } 0,040 \end{array} \right. \end{array} \right\} 17^{\circ}860$$

$$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \frac{dC_1}{dT} = 0,00139$$

2° *Solubilités du sulfate de magnésie* ($\text{SO}^4\text{Mg} \cdot 7 \text{H}^2\text{O}$).

		Ordonnée du palier	
A) <i>Solution sursaturée à 18°7 :</i>			
Concentrations	$\left\{ \begin{array}{l} c_1 \quad 0,020 \\ C'_2 \quad 0,047 \end{array} \right.$	19°180	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dC_2}{dT} = 0,00078. \end{array} \right.$
B) <i>Solution presque saturée à 18°7 :</i>			
Concentrations	$\left\{ \begin{array}{l} c_1 \quad 0,020 \\ C''_2 \quad 0,0445 \end{array} \right.$	15°972	

3° **MESURES TONOMÉTRIQUES**

Ces mesures, qui ont pour but de déterminer les dérivées partielles $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1} \right)_{(T, C_2)}$ et $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_2} \right)_{(T, C_1)}$, ont été effectuées à 20° C, à partir des solutions des deux groupes ci-après :

1^{er} groupe. — Solutions de concentrations initiales : c_2 fixe et égale à 0,040 et c_1 variable, depuis zéro jusqu'à 0,018.

2^e groupe. — Solutions de concentrations initiales : $c_1 = 0,018$, et c_2 variable de zéro à 0,040.

J'ai employé, à cet effet, la méthode statique différentielle décrite dans l'étude expérimentale des solutions binaires (1^{re} partie). La solution finale était dosée après les mesures. Pour les solutions d'un même groupe, la concentration de l'un des sels qui était la même avant l'opération du vide, varie très légèrement d'une solution à l'autre, à la fin des opérations. Pour calculer les dérivées partielles ci-dessus, au voisinage de la double saturation, on utilise la relation :

$$d \log p = \left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1} \right)_{(T, C_2)} \cdot dC_1 + \left(\frac{\partial \log p}{\partial C_2} \right)_{(T, C_1)} \cdot dC_2 \quad (84)$$

que l'on applique aux mesures concernant les deux solutions les plus concentrées de chacun des deux groupes ci-dessus. On admet par suite que ces dérivées partielles sont sensiblement constantes au voisinage de la double saturation, ce qui est conforme à la réalité. On obtient ainsi deux équations du

1^{er} degré, à deux inconnues $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1}\right)_{(T, C_2)}$ et $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_2}\right)_{(T, C_1)}$ que l'on n'a plus qu'à résoudre.

RÉSULTATS OBTENUS. — Voici les valeurs moyennes des résultats trouvés à 20° C. A cette température, la tension maximum de la vapeur d'eau, P, est égale à 17 mm 54 (Von Scheel et Heuse).

		Concentrations initiales		Concentrations finales		Δp mm. de mercure (différence des tensions de la solution et de l'eau)	p mm. de mercure
		c_1	c_2	c_1	c_2	mm	mm
Solutions du 1 ^{er} groupe	{	0,018	0	0,0192	0	0,64	16,90
		0,018	0,014	0,0185	0,0143	1,06	16,48
		0,018	0,028	0,0187	0,0292	1,34	16,20
		0,018	0,040	0,0188	0,0417	2,10	15,44
Solutions du 2 ^e groupe	{	0	0,040	0	0,0410	1,11	16,43
		0,014	0,040	0,0145	0,0414	1,88	15,66
		0,018	0,040	0,0188	0,0417	2,10	15,44

Calcul des dérivées partielles au voisinage de la double saturation, à 20°.

Considérons les deux dernières solutions du 1^{er} groupe ci-dessus ; calculons l'expression $d \log p$ en partant des valeurs $p = 16$ mm 20, et $p' = 15$ mm 44. Il vient : $d \log p = -0,04506$.

On a : $dC_1 = 0,0001$; $dC_2 = 0,0125$.

Portons ces valeurs dans l'équation 84. On a :

$$-0,04506 = 0,0001 \left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1} \right)_{(20^\circ C_2)} + 0,0125 \left(\frac{\partial \log p}{\partial C_2} \right)_{(20^\circ C_1)} \quad (85)$$

En envisageant les deux dernières solutions du 2^e groupe, on a :

$$p = 15 \text{ mm } 66 ; p' = 15 \text{ mm } 44 ; dC_1 = 0,0043 ; dC_2 = 0,0003.$$

$$\text{Il vient :} \quad d \log p = -0,01414.$$

Si l'on porte ces valeurs dans la relation 84, on trouve :

$$-0,01414 = 0,0043 \left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1} \right)_{(20^\circ C_2)} + 0,0003 \left(\frac{\partial \log p}{\partial C_2} \right)_{(20^\circ C_2)} \quad (86)$$

Le système formé par les deux équations 85 et 86, donne :

$$\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1} \right)_{(20^\circ C_2)} = -3,04 ; \quad \left(\frac{\partial \log p}{\partial C_2} \right)_{(20^\circ C_2)} = -3,58.$$

CHAPITRE III

Vérification de la loi de solubilité.

Les mesures tensimétriques précédentes ont été effectuées à 20° C, tandis que mes expériences calorimétriques, mes mesures de solubilités ainsi que les données d'Archibald et Gale relatives aux concentrations C_1 et C_2 de la solution doublement saturée, correspondent au voisinage de 19°. Néanmoins, cet ensemble de résultats permet de vérifier les équations de solubilité des deux hydrates à 20° C.

1° *Equation de solubilité du 1^{er} hydrate* ($\text{So}^4\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$). — Cette équation s'écrit sous la forme :

$$\frac{503}{T^2} \cdot \frac{C_1}{1 - s_1 C_1 - s_2 C_2} \cdot q_1 (C_1 C_2) = \left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1} \right)_{(T, C_2)} \cdot \frac{dC_1}{dT}. \quad (80)$$

On a :

$$C_1 = 0,0221 ; C_2 = 0,0455 \text{ (à } 18^{\circ}7). T = 293^{\circ}.$$

J'ai trouvé : $q_1 (C_1 C_2)$ à $19^{\circ} = - 15^{\circ}44$; $\frac{dC_1}{dT} = 0,00139$
vers 19° et $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1} \right)_{(20^{\circ}C_2)} = - 3,04$.

Portant ces valeurs dans l'équation 80, on trouve : 1^{er} membre = $- 0,00433$; 2^e membre = $- 0,00422$.

L'écart observé est voisin de 2,5 %.

2° *Equation de solubilité du 2^e hydrate* ($\text{So}^4\text{Mg} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). — L'équation de solubilité du 2^e sel est la suivante :

$$\frac{503}{T^2} \cdot \frac{C_2}{1 - s_1 C_1 - s_2 C_2} \cdot q_2 (C_1 C_2) = \left(\frac{\partial \log p}{\partial C_2} \right)_{(T, C_1)} \cdot \frac{dC_2}{dT}. \quad (81)$$

J'ai obtenu les résultats ci-après : $\frac{dC_2}{dT} = 0,00078$ vers 19°
 $q_2(C_1 C_2) = -5^{cal} 03$ (vers 19°) ; $\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_2}\right)_{(20^\circ C_1)} = -3,58$.

Ces nombres portés dans l'équation 81 donnent pour le 1^{er} membre, la valeur $-0,00293$, et pour le 2^e membre, la valeur $-0,00279$.

La différence trouvée est d'environ 4,8 %.

3^o *Equation de solubilité des deux hydrates*. — L'équation de solubilité des deux hydrates dans la solution doublement saturée s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{C_1}{C_2} \cdot \frac{q_1(C_1 C_2)}{q_2(C_1 C_2)} = \frac{\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_1}\right)_{(T, C_2)} \frac{dC_1}{dT}}{\left(\frac{\partial \log p}{\partial C_2}\right)_{(T, C_1)} \frac{dC_2}{dT}} \quad (82)$$

Les valeurs des termes de cette équation sont données dans les deux paragraphes précédents. On trouve pour les 2 membres de la relation 82, les valeurs 1,48 et 1,51.

L'écart obtenu est de 2 %.

Ces résultats montrent que la vérification de la loi de solubilité, moins bonne que dans le cas de solutions binaires, est cependant assez satisfaisante, le désaccord trouvé variant de 2 à 4,8 %.

Conclusion

J'ai indiqué les relations résultant de l'application de la loi de solubilité des hydrates aux points anguleux des courbes de solubilité.

J'ai mis au point la méthode dite « calorifère » qui donne avec une bonne précision la chaleur spécifique des solutions, au voisinage immédiat de la température de l'expérience.

J'ai effectué une étude comparative des diverses méthodes de détermination de la chaleur de dissolution limite des sels. Les mesures calorimétriques qui ont porté sur une douzaine d'hydrates ont été faites à la température ordinaire. La méthode indirecte de dilution et addition, qui est la plus pratique des méthodes étudiées, a été ensuite utilisée dans les mesures réalisées vers zéro degré, ou bien au voisinage de 32° et de 53°. La méthode de « Cristallisation des solutions sursaturées », qui n'avait pas encore été étudiée, est moins précise que les autres méthodes ; elle m'a cependant donné des résultats acceptables.

Les mesures calorimétriques que j'ai entreprises m'ont permis de vérifier la relation (22) qui donne la chaleur différentielle de dissolution en fonction des chaleurs de dilution intégrales.

Les tensions de vapeur des solutions aqueuses ont été mesu-

rées à 20° C, par la méthode statique différentielle, en utilisant un tensimètre du type Bremer-Frowein.

J'ai vérifié l'équation de solubilité des hydrates, à 20°, pour les sels suivants : $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}^2\text{Ba} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cl}^2\text{Mn} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Les chaleurs de dissolution limites, calculées à partir de l'équation de solubilité, sont en bon accord avec celles que j'ai obtenues expérimentalement : les écarts observés n'atteignent pas 2 %.

Les corollaires de la loi de solubilité ont été vérifiés :

a) au point cryohydratique, pour les hydrates $\text{CO}^3\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

b) au point de transition correspondant à deux états allotropiques d'un même hydrate, pour $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \alpha$ et $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \beta$ à 53°3.

c) au point de transition relatif au dépôt simultané de deux hydrates distincts, pour $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Ni} \cdot 6 \text{H}_2\text{O} \alpha$ à 31°5, pour $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Mn} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ à 9°, enfin pour $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ et SO^4Na^2 à 32°38. Le contrôle effectué est satisfaisant.

J'ai en outre vérifié, à 6 % près, l'équation de Kirchhoff sur les chaleurs différentielles de dilution, dans le cas des solutions de sulfate de soude à 20°.

La loi de solubilité des hydrates a été étendue aux solutions salines ternaires, dans le cas simple où la solution saturée laisse déposer, suivant sa concentration, l'un ou l'autre des deux hydrates, ou bien encore leur mélange. Les équations que j'ai obtenues pour chacun des deux sels et pour leur ensemble ont été vérifiées pour le système sulfate de soude-sulfate de magnésie-eau, à 19°-20°. J'ai effectué à ce sujet des mesures calorimétriques, afin de déterminer la chaleur de dissolution limite des deux hydrates $\text{SO}^4\text{Na}^2 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{SO}^4\text{Mg} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ à 19°. Les nombres trouvés à partir des trois méthodes que j'ai employées sont concordants. La mesure des chaleurs spécifiques des solutions ternaires m'a donné des résultats montrant que la formule de M. Mathias, relative aux chaleurs spé-

cifiques des mélanges binaires, peut être généralisée et étendue aux systèmes ternaires. J'ai en outre déterminé la variation de la solubilité de chacun des hydrates ci-dessus, avec la température, au voisinage de la double saturation, vers 19°, ainsi que les tensions de vapeur des solutions concentrées à 20°. Les résultats obtenus donnent un contrôle acceptable des équations de solubilité des hydrates en milieu ternaire ; les écarts trouvés, plus élevés que dans le cas des mélanges binaires, sont compris entre 2 et 4,8 %.

En définitive, l'équation de solubilité des hydrates qui n'est qu'une simple généralisation de la formule de M. Le Châtelier relative aux sels anhydres, a pu être vérifiée, ainsi que plusieurs de ses corollaires, en milieu binaire, pour des sels de solubilités très différentes, puis être étendue à un groupe de solutions ternaires et le contrôle réalisé est encore satisfaisant. Ces conclusions montrent le caractère très général de la loi de solubilité.

BIBLIOGRAPHIE

1. LE CHATELIER. — *Comptes Rendus*, t. 99 ; p. 786 ; 1884.
2. LE CHATELIER. — *Comptes Rendus*, t. 100 ; p. 50 ; 1885.
3. LE CHATELIER. — *Comptes Rendus*, t. 118 ; p. 638 ; 1894.
4. MONDAIN-MONVAL. — *Thèse (Sorbonne)* ; 1924.
5. VAN DER WAALS. — *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. 4 ; 1885, p. 135.
6. BAKHUIS-ROOZEBOOM. — *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. 8 ; 1889, p. 1.
7. BAKHUIS-ROOZEBOOM. — *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, t. 8 ; 1889, p. 131.
8. SCHREINMAKERS et DEUSS. — *Koninkl Akad. van Weteusch. Wisk. en Natk. Afd.* 20 ; 933 ; *Zentralblatt.* I-1287-1912.
9. LESCŒUR. — *Comptes Rendus*, 103 ; p. 1260 ; 1886 ; VAN T' HOFF. *Leçons de chimie physique* 1^{re} partie, p. 58 ; 1899.
10. WOITASCHEWSKY. — *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, t. 78 ; p. 115 ; 1911.
11. CARPENTER U. JETTE. — *Journ. Amer. Chem. Soc.* ; 45 ; 583 ; 1923.
12. BAXTE et COOPER. — *Journ. Amer. Chem. Soc.* ; 46 ; 927-932 ; 1924.
13. WEGSCHEIDER. — *Monatsh.* 26 ; 655-690 ; 1905.
14. REGNAULT. — *Ann. de ch. et de ph.* [3] ; 15 ; p. 179 ; 1845.
15. VON HELMHOLTZ. — *Wied. Annal.* 27 ; 532 ; 1886.
16. WUITE. — *Zeitsch. f. phys. Chem.* 14 ; p. 386 ; 1913.
17. FROWEIN. — *Zeitsch. f. phys. Chem.* 1 ; 362 ; 1887.
18. MENZEL et SIEG. — *Zeitsch. elektroch.* 38 ; 287 ; 1932.
19. REGNAULT et PFAUNDLER. — Voir Berthelot : *Traité pratique de calorimétrie chimique*, p. 117 ; 1905.
20. THOMSEN. — Voir Berthelot : *Mécanique chimique*, I, p. 196.
21. DE MARIGNAC. — *Ann. de chim. et de phys.*, t. 22 ; p. 385 ; 1871.

22. THOMSEN. — *Pogg. Ann.*, 142 ; 365 ; 1871.
23. DE MARIGNAC. — *Loc. cit.*
24. WÆSTYN. — *Ann. de Ch. et de Phys.* [3], 23, p. 295 ; 1848 ;
Pogg. Ann., 76 ; p. 129 ; 1849.
25. MATHIAS. — *Journal de Physique* (2^e série), t. 8 ; p. 204 ; 1889.
26. PAGLIANI. — *Atti. Tor.*, 16 ; 595 ; 1880-1881. — 17 ; 97 ; 1881-1882.
27. TEUDT. — *Diss. Erlangen*, 31 ; 131 ; 1899.
28. COHEN, HELDERMANN et MÆSWELD. — *Zeitsch. f. Phys. Chem.*, 112, p. 135 ; 1924.
29. SEROWY. — *Mitt. Kali. Forschungsanst*, 1922, t. 34 ; S. 136.
Mg SO⁴ lösungen.
30. RICHARDS et DOLE. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 51 ; S. 797 ; 1929.
31. RANDALL et ROSSINI. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 51 ; 323 ; 1929.
32. BERTHELOT. — *Traité pratique de calorimétrie chimique* (1905) ; p. 175.
33. BOUASSE. — *Thermodynamique*, t. I, p. 89.
34. FAVRE et VALSON. — *Comptes Rendus*, 74 ; p. 1156 ; 1872.
35. PERSON. — *Annales de ch. et de ph.*, [3], 33, p. 449 ; 1851.
36. BERTHELOT. — *Mécanique chimique*, t. 1, p. 510.
37. THOMSEN. — *Thermoch. untersuch.*, 3. Leipzig. 1883.
38. PICKERING. — *Journ. Chemic. Soc.*, 1886 et 1887.
39. DE FORCRAND. — *C. R.*, 103 ; 59 ; 1886. — 121 ; 67 ; 1895. — 130 ; 1308 ; 1383 ; 1900.
40. VON STACKELBERG. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, t. 26 ; p. 533 ; 1898.
41. COHEN. — *Proceed. Roy. Akadem. Amsterdam*, vol. 4 ; p. 327 ; 1901.
42. COLSON. — *C. R.*, t. 132 ; p. 585 ; 1901. *Ann. de ch. et phys.* [7] ; 29 ; p. 276 ; 1903.
43. MONDAIN-MONVAL. — *Thèse Paris*, 1924, p. 49.
44. J. PERREU. — *C. R.*, 189 ; p. 167 ; 1929.
45. VON STACKELBERG. — *Loc. citée.*
46. MONDAIN-MONVAL. — *Thèse Paris*, 1924, p. 52.
47. J. PERREU. — *C. R.*, 189 ; p. 167 ; 1929. — 190 ; p. 52 et 429 ; 1930. — 198 ; p. 1410 et 1767 ; 1934.

48. REICHER et VAN DEVENTER. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, t. 5 ; p. 563 ; 1890 et t. 9 ; p. 43 ; 1892.
49. COLSON. — *C. R.*, 161 ; p. 414 ; 1915.
50. MONDAIN-MONVAL. — *Thèse Paris*, 1924 ; p. 13.
51. BERTHELOT. — *Ann. de ch. et de phys.* [5] ; 4 ; 477-481 ; 1875.
52. FAVRE et SILBERMANN. — *Ann. de ch. et de phys.* [3] ; 36 ; 24 ; 1852. — [3] ; 37 ; 443 ; 1853.
53. PERSON. — *Ann. de chim. et de phys.* [3] ; 33 ; 449 ; 1851.
54. GRAHAM. — *Philos. Magaz.*, 24 ; 401 ; 1844.
55. PFAUNDLER. — *Ber. Chem. Ges.*, 4 ; 75 ; 1871. — *Wien. Akad.*, 64 ; 240 ; 1871.
56. THOMSEN. — *Thermoch. Untersuch.*, 3 ; 37 ; 1883 et 3 ; 8.
57. VAN DEVENTER et VAN DE STADT. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, t. 9 ; p. 43 ; 1892.
58. VON STACKELBERG. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, t. 26 ; p. 533 ; 1898.
59. MONNET. — *Thèse, Bordeaux* ; 1897.
60. RUMELIN. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, t. 58 ; p. 449 ; 1907.
61. PRATT. — *J. Franklin Inst.*, 185 ; 663 ; 1918.
62. RICHARDS. — *Proceed. Amer. Akad.*, 1905 ; 41 ; 11 ; *Z. phys. Chem.*, 1905 ; 52 ; 560.
63. DEBYE et HUCKEL. — *Phys. Z.*, 24 ; p. 185 ; 1923.
64. LANGE. — *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 1929 ; 142 ; 351. — 1930 ; 148 ; 161 et 149 ; 51.
- 65, 66, 67. J. PERREU. — *C. R.*, 189, p. 285 ; 1929. — 190 ; p. 52 et 429 ; 1930 ; 198 ; p. 1410 et 1767 ; 1934.
68. A. TIAN. — *C. R.*, 178 (1924) ; p. 705.
- 68 bis. M^{me} BERENGER-CALVET. — *Journ. de Chimie physique*. t. 24 ; n^o 5, p. 325 ; 1927.
69. BAKHUIS-ROOZEBOOM. — *Recueil des Travaux chim. des Pays-Bas*, t. 8 ; p. 123 ; 1889.
70. REICHER et VAN DEVENTER. — *Loc. cit.*
71. J. PERREU. — *C. R.*, 189 ; p. 462 ; 1929.
72. J. PERREU. — *C. R.*, 199 ; p. 48 ; 1934.
73. BERTHELOT. — *Traité pratique de calorimétrie chimique* (1905) ; p. 120.
74. BERTHELOT. — *Ann. de chim. et de phys.* [5] ; 29 ; 305 ; 1883.
75. COLSON. — *Comptes Rendus*, 134 ; p. 1496 ; 1902.

76. RAOULT. — *Tonométrie (Collection Scientia)*, n° 8 ; 1900 ; p. 8.
77. TAMMANN. — *W. Ann.*, 34 ; p. 523 ; 1885. — 36 ; p. 692 ; 1889.
78. KAHLBAUM. — *Zeits. f. phys. Chem.*, 26 ; 603 ; 1898.
79. REGNAULT. — *Loc. cit.*
80. WULLNER. — *Pogg. Ann.*, 103 ; p. 529 ; 1858. — 105 ; p. 85 ; 1858. — 110 ; p. 564 ; 1860.
81. TAMMANN. — *Mémoires de l'Acad. de Saint-Pétersbourg*, 35 ; n° 9 ; 1887.
82. RAOULT. — *Tonométrie (Collection Scientia ; n° 8)*, p. 17 ; 1900.
83. WUITE. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 86 ; p. 368 ; 1913-1914.
84. BAKHUIS-ROOZEBOOM. — *Recueil des Travaux chim. des Pays-Bas*. t. 8 ; p. 40 ; 1889.
85. JOHNSTON. — *Zeitsch. f. physik. Chem.*, 62 ; p. 333 ; 1908.
86. PRIDEAUX. — *The Journ. of. the Soc. of Chem. Ind.*, 1919 ; p. 353 T et 1920 ; p. 182 T.
87. BREMER. — *Recueil des Travaux chimiques des Pays-Bas*, 6 ; p. 122 ; 1887.
88. SPERANSKI. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 70 ; p. 519 ; 1910 et 78, p. 86 ; 1912.
89. DIETERICI. — *Wied. Annal.*, t. 62 ; p. 616 ; 1897.
90. LESCŒUR. — *Annales de chim. et de phys.* [7], t. 7 ; p. 416 ; 1896.
91. CHARPY. — *C. R.*, t. 111 ; p. 102 ; 1890.
92. AXEL LANNUNG. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, p. 134 ; t. 170 ; 1934.
93. J. PERREU. — *C. R.*, 200 ; p. 1030 et 1588 ; 1935.
94. VON SCHEEL et HEUSE. — *Ann. der Phys.* (4^e série), 31 ; 1910 ; p. 715.
95. MULDER. — *Sheikund. Verhandel*, 1864 ; p. 129.
96. EPPLE. — *Diss. Heidelberg*, 1899 ; S. 26.
97. LÆWEL. — *Ann. de ch. et de ph.* [3] ; 49-50 ; 1857.
98. BERKELEY. — *Lond. Trans* [A], 203-209 ; 1904.
99. MULDER. — *Sheikund. Verhandel*, 1864 ; p. 44.
100. TAYLOR. — *Edinburg. Proc.*, 22 ; 249 ; 1897-1898.
101. YOUNG et BURKE. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 26 ; 1413 ; 1904. — 28 ; 315 ; 1906.
102. DAWSON et WILLIAMS. — *Zeitsch. f. phys. Ch.*, 31 ; 59 ; 1899.
103. RICHARDS et WREDE. — *Zeitsch. f. phys. Ch.*, 61 ; 213 ; 1908.
104. STEELE et JOHNSON. — *Chem. Soc.*, 85 ; 113 ; 1904.
105. COTTRELL. — *J. phys. ch.*, 4 ; 651 ; 1900.

106. RICHARDS et WELLS. — *Zeitsch. phys. ch.*, 43 ; 465, 1903. —
P. T. R. S. — 1916.
107. PETTERSON. — *Teilweise in J. pr. Chem.*, 24 ; 129 ; 1881.
108. SMITH. — *A. W. Phys. Review*, 16 ; 383 ; 1903. — 17 ; 231 ; 1903.
109. DICKINSON et OSBORNE. — *Bull. Bur. Stand*, 12 ; 49 ; 1915.
110. PERSON. — *Annal. de chim. et de phys.* [3] ; 21 ; 333 ; 1847. —
[3] ; 24 ; 136-264 ; 1848.
111. DE COPPET. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 22 ; 239 ; 1897.
112. RAOULT. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 2 ; 489 ; 1888.
113. LOOMIS. — *Wied. Ann.*, 57 ; 503 ; 1896.
114. GUTHRIE. — *Mag.* [4] ; 49 ; 269 ; 1875.
115. DE COPPET. — *Annal. de chim. et de phys.* [4] ; 25 ; 546 ; 1872.
116. MULDER. — *Scheikund. Verhandel*, 1864 ; p. 129.
117. RUDORFF. — *Ann. Pogg.*, 145 ; 612 ; 1872.
118. KIRCHHOFF. — *Ann. Pogg.*, 103 ; 177 ; 1858 et 104 ; 612 ; 1858.
119. REGNAULT. — *Loc. cit.*
120. JUTTNER. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 38 ; p. 76 ; 1901.
121. ARCHIBALD et GALE. — *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 46 ; p. 1760 ;
1924.
122. J. PERREU. — *C. R.*, 200 ; p. 1588 ; 1935.
123. MONDAIN-MONVAL. — *Thèse. Paris*, 1924 ; p. 68.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

Microcalorimétrie.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 juillet 1936.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris

S. CHARLÉTY.

2121. — Impr. Jouve et Cie, 15, rue Racine, Paris. — 12-1936.
